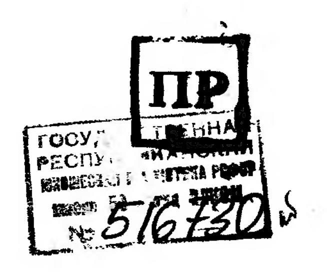
Рецензенты: кафедра химической технологии тонкой технической керамики Ленинградского технологического института им. Ленсовета (проф. Л. В. Козловский), канд. техн. наук Г. В. Белинская (Всесоюзный научно-исследовательский институт электрокерамики).



Балкевич В. Л.

Б 20 Техническая керамика: Учеб. пособие для втузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с., ил.

Описаны технология и свойства важнейших видов технической керамики, применяемой в строительстве и различных областях народного хозяйства. Изложены современные представления о сущности физико-химических процессов, происходящих при производстве технической керамики. Рассмотрены специфические способы производства изделий из непластических материалов, в том числе основанные на использовании органических пластификаторов. Большое внимание уделено конструкционным керамическим материалам, пьезоэлектрической и магнитной керамике.

Для студентов химико-технологических специальностей втузов.

Б $\frac{3203000000-418}{047(01)-84}$ 99 — 84

ББК 35.41
6П7.3

ПРЕДИСЛОВИЕ

XXVI съездом КПСС определены главные направления научно-технического прогресса, служащего основой интенсификации общественного производства, повышения эффективности народного хозяйства. На одно из этих направлений — получение материалов с заранее заданными свойствами — обращено внимание в речи Генерального секретаря ЦК КПСС товарища Ю. В. Андропова на июньском (1983 г.) Пленуме ЦК КПСС.

К таким материалам относится техническая керамика, широко применяемая в строительстве и многих областях народного хозяйства.

В книге освещены наиболее значительные достижения в производстве технической керамики — получение прозрачной керамики, крайне необходимой для ряда областей новой техники, керамики с плотностью, близкой к теоретической, применение новых композиционных материалов (волокнистых, слоистых, гранулослоистых) с повышенной механической прочностью и термостойкостью, производство высокотемпературных теплоизоляционных материалов.

Со времени выхода в свет первого издания учебного пособия[1], посвященного керамике специального технического назначения, прошло более 15 лет. За это время в производстве керамики произошли существенные изменения. Наряду с развитием теории, связанной с различными стадиями технологии производства, расширен набор керамических материалов, разработаны и внедрены некоторые новые методы их производства.

Расширены составы пьезоэлектрической и ферромагнитной керамики. Разработаны и освоены высокотемпературные нагреватели из оксидов циркония и хромитов редкоземельных элементов. Развиваются химические методы подготовки активных к спеканию порошков. Для получения высокоплотных изделий применяют взрывное прессование и газопламенное осаждение, для производства нитридов, керметов, пьезокерамики и других материалов — горячее прессование.

Автор приносит глубокую благодарность рецензентам, сделавшим ценные замечания. Автор с признательностью примет замечания по дальнейшему улучшению содержания книги.

[1] **Балкевич В. Л.** Техническая керамика. М., 1968.

1* Зак. 350

ГЛАВА I. КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА

§ 1. Классификация

Для систематического изучения химической технологии технической керамики целесообразно принять классификацию, в основу которой положен признак наличия в изготовленном керамическом изделии определенного химического вещества, кристаллическая фаза которого

Таблица 1. **Основные классы технической керамики, виды и области ее применения**

Класс	Вид	Основные области применения
I. Из высокоогнеупорных оксидов (оксидная керамика)	Из оксида алюминия (корундовая керамика)	Огнеупорные изделия, вакуумная техника, конструкционные детали, химически стойкие и электроизоляционные изделия
	Из диоксида циркония	Огнеупорные изделия, конструкционные детали
	Из оксида бериллия	Атомная энергетика, радиоэлектроника
	Из оксида иттрия	Авиация, электроника
	Из оксида магния	Огнеупорные, химически стойкие изделия
	Из оксида кальция	То же
	Из оксида тория	Огнеупорные изделия, атомная энергетика
	Из оксидов урана	Атомная энергетика
	На основе диоксида кремния	Авиация, металлургия
II. На основе силикатов и алюмосиликатов	Муллитовая и муллитокорундовая	Электроника и радиотехника
	Клиноэнстатитовая	Вакуумная, радио- и электротехника
	Форстеритовая	Вакуумная техника
	Кордиеритовая	Электротехника
	Цирконовая	Электро- и радиотехника
	Цельзиановая	Радиотехника
	Литийсодержащая	»
	Волластонитовая	»
III. На основе двуокиси титана, титанатов, цирконатов и соединений с подобными свойствами	На основе диоксида титана (рутиловая)	Радиотехника, электротехника
	На основе титанатов	Конденсаторная и пьезоэлементы, радиоэлектроника
	На основе цирконатов, ниобатов и соединений с пьезоэлектрическими свойствами	То же
IV. На основе шпинелей	Магнезиальная шпинель	Огнеупорные изделия, электровакуумная и радиотехника
	Феррошпинели	Электроника и радиотехника
V. На основе хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ)	Хромит лантана	Высокотемпературные нагреватели, электропроводящие элементы
	Хромит иттрия	То же
VI. На основе тугоплавких бескислородных соединений	Карбиды, нитриды, бориды, силициды	Огнеупорные изделия, электронагреватели, конструкционные детали
VII. Композиционные материалы	—	Конструкционные детали, огнеупорные изделия

преобладает в этом виде керамики. Такой признак классификации позволяет объединить все существующие виды технической керамики в несколько основных классов. Область применения такой керамики — дополняющий признак, так как одна и та же по своему составу керамика может быть предназначена для разных условий эксплуатации, т. е. по признаку применения может относиться одновременно к разным видам керамики.

Классификация керамики дана в табл. 1. Как видно из табл. 1, техническая керамика более всего применяется в радиоэлектронике и радиотехнике. Установившиеся в радиотехнике и радиоэлектронике области применения керамики и требования к ее свойствам позволили классифицировать все имеющиеся виды радиотехнической керамики и регламентировать их свойства (ГОСТ 5458—75 «Материалы керамические радиотехнические»).

По ОСТ 11.027.018-76 «Классификация и система обозначений», на изделия из вакуумно-плотной керамики для электронной техники (водопоглощение менее 0,02% — по ОСТ 11.027.020-77) установлена новая система обозначений на различные виды керамики. Так, например, поликор обозначается ВК 100-1, 22ХС-ВК 94-1, М7-ВК 94-2 и т. д. Там, где необходимо, названия марок керамики будут дублироваться. По ОСТ 13927-74 определены марки, составы и свойства основных веществ пьезокерамики. Разработан и действует ОСТ 37.003.036-83 на изоляторы керамические для искровых свечей зажигания.

§ 2. Механические свойства

Керамические материалы, как и всякое твердое тело, оценивают по пределу их прочности при сжатии, растяжении, статическом и динамическом изгибах, скручивании, а также по модулям упругости и сдвига. В некоторых случаях требуется знать коэффициент Пуассона. Для большинства керамических материалов справедлив закон Гука, в соответствии с которым до предела пропорциональности растягивающее напряжение σ прямо пропорционально относительному удлинению ε:

$$\sigma = E\,\varepsilon,$$

где E — модуль Юнга.

Соответственно напряжение сдвига τ прямо пропорционально относительной деформации сдвига γ (или углу сдвига θ):

$$\tau = G\,\gamma,$$

где G — модуль сдвига.

Отношение относительного изменения толщины образца к относительному изменению его длины при одноосном сжатии или растяжении называется коэффициентом Пуассона μ.

$$\mu = \Delta d/d/(\Delta l/l).$$

Для большинства керамических материалов μ составляет 0,25—0,3. Коэффициент Пуассона связан с модулем упругости E и модулем сдвига G соотношением

$$\mu = (E/2G) - 1.$$

Твердые неорганические материалы принято разделять по характеру их разрушения на хрупкие, полухрупкие и пластичные. Хрупкие материалы характеризуются полным отсутствием пластической деформации. В результате действия на керамику разрушающих усилий при нормальной температуре типичен хрупкий характер разрушения. Характерная для металлов пластическая деформация, предшествующая разрушению, в керамике при нормальных температурах почти полностью отсутствует.

Характер разрушения керамических материалов в зависимости от их фазового состава различен. Их разрушение при сжатии, изгибе или растяжении происходит либо по телу стекловидной фазы, либо по кристаллам. В некоторых случаях в материалах чисто кристаллического строения разрушение происходит по границам зерен без нарушения их целости. В керамике кристаллического строения прочность связана с энергией кристаллической решетки данного вещества, с межатомными силами. Если керамика, например муллитокремнеземистая и стеатитовая, содержит значительное количество стекловидной фазы, то разрушение обычно происходит в первую очередь по стеклу, обладающему меньшей прочностью. Однако в некоторых случаях при минимальном содержании стекловидной фазы, находящейся в сжатом упрочненном состоянии, первоначальное разрушение может произойти и по телу кристалла. Прочность бездефектного тела связана с силами внутриатомной связи. В большинстве керамических материалов наиболее прочная связь — ионная. Однако для некоторых бескислородных материалов характерна ковалентная связь. В реальных керамических материалах имеется большое количество дефектов как на микро-, так и на макроуровне, приводящих к концентрации напряжений.

Прочность некоторых керамических материалов кристаллического строения, рассчитанная теоретически по прочности межатомных связей, составляет $(1-5)10^5$ МПа. Однако практическая прочность керамики значительно ниже.

Керамические материалы являются, как правило, многофазовыми. Кристаллическая фаза керамики практически всегда имеет дефектную структуру, обусловленную образованием микротрещин, дислокаций, внедрением в кристаллическую решетку примесных ионов, наличием вакансий. Содержащиеся в керамике поры, зачастую внутрикристаллические, также способствуют снижению ее прочности.

Снижение практической прочности керамического материала по сравнению с его теоретической прочностью и дальнейшее его разрушение под влиянием разрушающих нагрузок является также, по Гриффитсу, следствием содержания в керамике мельчайших и мелких трещин, у которых происходит сильная концентрация напряжений. Одной из основных причин, способствующих разрушению материала, может быть различие температурных коэффициентов линейного расширения фаз, входящих в многофазовую керамику и приводящих к повышению напряжений на границах этих фаз в случае изменения температуры.

Гриффитс предположил, что причина разрушения материала — мельчайшие трещины на его поверхности, которые растут при приложении напряжения. Когда трещина растет, поверхностная энергия возрастает за счет образования новых поверхностей трещин, упругая деформация убывает. Энергия U, необходимая для образования двух новых поверхностей, равна:

$$U = 2\gamma c,$$

где γ — поверхностная энергия на единицу площади; c — длина трещины.

Гриффитс также установил, что напряжение σ, необходимое для распространения трещины, обратно пропорционально квадратному корню из длины трещины, т. е.

$$\sigma = (E\gamma/\pi c)^{1/2}.$$

Из данного уравнения следует, что прочность керамического материала снижается по мере развития трещины, т. е. ее длины, и соответственно уменьшения поверхностной энергии. В результате происходит разрушение.

Абсолютные значения прочности отдельных видов технической керамики различны. Наибольшей проч-

ностью при нормальных температурах обладает керамика кристаллического строения, главным образом оксидная. Например, предел прочности при статическом изгибе некоторых видов корундовой керамики достигает 500—600 МПа при среднем типичном значении этого показателя 200—300 МПа. Этот показатель лучших видов высокоглиноземистой муллитокорундовой керамики составляет 200 МПа, а керамики с большим количеством стекловидной фазы, например фарфора, не превышает 100 МПа.

Модуль упругости E оксидной конструкционной керамики колеблется в пределах $(1—4)10^5$ МПа. Прочность того или иного вида керамического материала при условии постоянного химического и фазового состава зависит от структуры этого материала и может меняться под действием внешних факторов (переменных нагрузок, действия излучения), которые в той или иной мере приводят к изменению прочностных свойств этого материала.

Особенно важно знать, что прочностные свойства керамики с повышением температуры, как правило, снижаются. Только в исключительных случаях наблюдается небольшое упрочнение, предшествующее дальнейшему снижению прочности. Это в равной степени относится к керамике с преобладающим кристаллическим составом — типа оксидной, а также многофазовой со значительным количеством стекловидной фазы.

Снижение прочности керамики кристаллического строения происходит плавно и обусловлено главным образом ослаблением структурных связей при повышении температуры. В многофазовой керамике, содержащей некоторое количество стекловидной фазы, наибольшее падение прочности наблюдается в тех случаях, когда сильно снижается вязкость этой фазы. В ряде случаев керамика работает в напряженном состоянии, находясь, например, под усилием сжатия или растяжения.

Способность керамики выдерживать постоянные нагрузки при высокой температуре оценивают одним из двух методов. Общепринятый и стандартизованный метод — определение температуры начала деформации 4-, 10- и 20%-ного сжатия при нагрузке 0,2 МПа. Этот метод используют главным образом для оценки свойств огнеупорного материала зернистого строения и массового производства. Однако этот метод применяют в настоящее время и для характеристики конструкционной керамики.

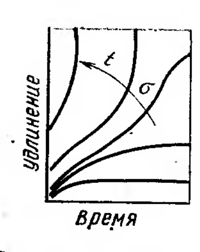


Рис. 1. Влияние температуры и напряжения на форму кривых ползучести

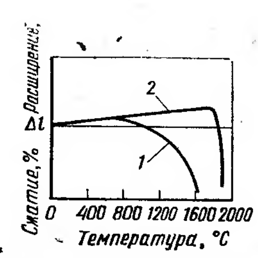


Рис. 2. Типичные кривые деформации под нагрузкой

1 — керамики со значительным содержанием стекловидной фазы; 2 — оксидной керамики кристаллического строения

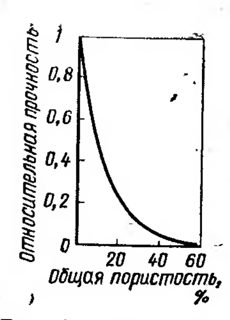


Рис. 3. Влияние пористости керамического материала на его прочность

Свойства конструкционной керамики при высокой температуре оценивают путем измерения ее ползучести. Ползучесть характеризует скорость линейных изменений образца под действием постоянной сжимающей или изгибающей нагрузки при постоянной температуре в течение длительного времени, отнесенных к первоначальной длине образца. Ползучесть измеряют в см/(см·ч). Скорость ползучести выражается эмпирическим уравнением

$$\varepsilon = S e^{-Q/RT} \sigma^n,$$

где ε — скорость ползучести; S — структурный фактор; Q — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура, K; σ — напряжение; n — постоянная, значение которой составляет 1—2.

Ползучесть — характерный вид необратимой деформации, обусловленной главным образом скольжением по границам между отдельными кристаллами или перемещениями дислокаций. При этом может протекать диффузионный переносо атомов от границ зерен, находящихся под напряжением сжатия, к границам зерен, находящихся под действием растягивающих напряжений. Чтобы правильно применять конструкционную керамику, необходимо знать о ее деформации при ползучести. Скорость ползучести керамики зависит от нагрузки, температуры, размера зерен кристаллов и в общем виде имеет зависимость, соответствующую кривым на рис. 1. С увеличением нагрузки или температуры (показано на рис. 1 стрелкой) скорость ползучести возрастает.

На рис. 2 представлены типичные кривые поведения

керамических материалов при их испытании на деформацию под постоянной нагрузкой при повышающейся температуре. На рис. 2 кривая деформации различных по фазовому составу материалов имеет различный вид.

Как указывалось, на прочностные свойства керамики влияют ее структура и пористость. С повышением пористости все ее прочностные характеристики снижаются вследствие концентрации напряжений вокруг пор и уменьшения контактной поверхности соприкосновения отдельных зерен (рис. 3). Керамика мелкозернистого строения, как правило, обладает большей прочностью, чем крупнозернистая, при одном и том же фазовом и химическом составе.

При оценке механических свойств керамики следует иметь в виду, что результаты измерений в значительной степени определяются методикой подготовки образца и проведения испытаний, в первую очередь степенью обработки его поверхности, скоростью нагружения и характером распределения нагрузки.

§ 3. Теплофизические свойства

К теплофизическим свойствам керамики относятся ее теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, лучеиспускание. Теплоемкость керамического материала кристаллической структуры подчиняется закону Дюлонга и Пти, по которому она приблизительно равна 24,7 Дж/(г-атом·К). Теплоемкость весьма сильно меняется при низких температурах и незначительно при высоких, особенно после 1000°С. Теплоемкость есть свойство самого вещества, она не зависит от структурных особенностей конкретного изделия, его пористости и плотности, размеров кристаллов и других факторов, поэтому теплоемкость единицы структурно различных, но одноименных по составу материалов одинакова.

Теплопроводность характеризует скорость переноса теплоты керамическим материалом. Она очень различна и зависит от состава кристаллической и стекловидной фаз, а также от пористости. Теплопроводность материала принято характеризовать уравнением теплового потока

$$\lambda = Q\,\delta/[\tau F\,(t_1 - t_2)],$$

где Q — количество теплоты, Вт; δ — толщина стенки, см; F — площадь прохождения теплового потока, см^2; τ — время; t_1, t_2 — температура, °С, соответственно на горячей и холодной поверхностях.

Теория теплопроводности основана на представлении о переносе теплоты в твердых неметаллических телах тепловыми упругими волнами—фононами. Теплопроводность вещества зависит от длины свободного пробега фононов и степени нарушения гармоничности колебаний тепловых волн во время их прохождения через данное вещество. В связи с этим степень теплопроводности определяют структура вещества, число и вид атомов и ионов, рассеивающих волновые колебания. Кристаллы с более сложным строением решетки, как правило, имеют более низкую теплопроводность, так как степень рассеивания тепловых упругих волн в такой решетке больше, чем в простой. Снижение теплопроводности наблюдается также при образовании твердых растворов, так как при этом возникают дополнительные центры рассеивания тепловых упругих волн. В стеклах, характеризующихся разупорядоченным строением, длина пробега фононов не превышает межатомных расстояний, и теплопроводность стекла соответственно меньше, чем теплопроводность керамического материала, содержащего, как правило, значительное количество кристаллических фаз.

Особенно важно учитывать при применении керамики изменение теплопроводности во время ее нагрева. Общая закономерность здесь такая: теплопроводность спеченной керамики кристаллического строения, особенно оксидной, с повышением температуры, как правило, сильно падает. Исключение составляет диоксид циркония, теплопроводность которого с повышением температуры возрастает. Теплопроводность стекла, а также керамики, содержащей значительное количество стекла, например муллитокремнеземистой, с повышением температуры увеличивается. На рис. 4 показано изменение теплопроводности некоторых видов керамики в зависимости от температуры. Теплопроводность пористой теплоизоляционной керамики, изготовляемой из чистых оксидов,— основное свойство, по которому определяют область ее применения. Теплопроводность тесно связана с пористостью.

Термическое расширение керамики — следствие увеличения амплитуды колебаний ее атомов или ионов относительно их среднего положения, происходящих под влиянием температуры. Поэтому температурный коэффициент линейного расширения ТКЛР керамики (далее употребляется «коэффициент линейного расширения») непостоянен при любой температуре. Для подавляюще-

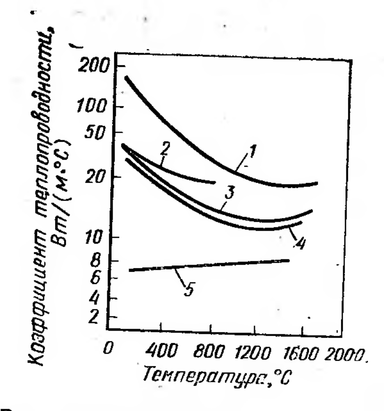


Рис. 4. Теплопроводность некоторых видов керамики

1 — BeO плотноспекшийся; *2* — SiC; *3* — MgO плотноспекшийся; *4* — Al_2O_3, корунд; *5* — ZrO_2 стабилизированный плотноспекшийся

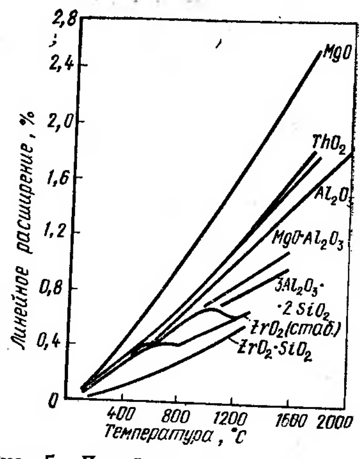


Рис. 5. Линейное расширение некоторых видов технической керамики (ZrO_2 в зависимости от степени его стабилизации)

го большинства керамических материалов он повышается с температурой (рис. 5). Различают истинный коэффициент линейного расширения и средний, т. е. отнесенный к определенному интервалу температур:

$$\alpha_{ист} = (1/L)\ (dL/dT);$$

$$\alpha_{ср} = L_{t_2} - L_{t_1}/[L_{t_1}\ (t_2 - t_1)].$$

В некоторых случаях для наглядности коэффициент линейного расширения удобно выразить в процентах (%):

$$\frac{L_{t_2} - L_{t_1}}{L_{t_2}}\ 100.$$

Обычно измеряется не объемный, а линейный коэффициент, практически составляющий 1/3 объемного. Это отношение справедливо для изотропных поликристаллических материалов, в том числе и керамических.

Термическое расширение большинства монокристаллов, как известно, анизотропно. В кристаллах с кубической решеткой расширение происходит равномерно по всем направлениям, как, например, у MgO. Однако среди керамических материалов есть такие, у которых анизотропия термического расширения выражена очень сильно. В частности, у широко распространенных корунда α-Al_2O_3 и муллита $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ также наблюдается анизотропия. Асимметрия строения кристаллической ре-

Таблица 2. Средние значения коэффициента линейного расширения

Керамика	Формула	$\alpha\cdot 10^6\cdot °C^{-1}$ (20—1000°С)	Керамика	Формула	$\alpha\cdot 10^6\cdot °C^{-1}$ (20—1000°С)
Периклазовая	MgO	13,8	Шпинельная	$MgO\cdot Al_2O_3$	8,6
Из диоксида циркония (стабилизированная)	ZrO_2	10	Муллитовая	$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$	5,3
			Цирконовая	$ZrO_2O_2\cdot SiO_2$	4,2
Из оксида бериллия	BeO	9	Кордиеритовая	$2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$	1
Корундовая	Al_2O_3	8—8,5	Сподуменовая	$Li_2\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$	1,5
			Кварцевое стекло	SiO_2	0,5

шетки приводит к тому, что коэффициент линейного расширения в одном из направлений может оказаться отрицательным, а объемное расширение поликристаллической керамики очень мало. Такими материалами являются, например, кордиерит $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ и алюмосиликаты лития.

Керамические материалы представляют собой поликристаллические тела. Поэтому они из-за хаотического расположения элементарных кристалликов становятся практически изотропными. Значение коэффициента линейного расширения различных видов технической керамики колеблется в очень широком диапазоне — от 0 до $(13—14)10^{-6}\cdot °C$. В табл. 2 приведены указанные коэффициенты некоторых видов технической керамики в порядке их убывания.

Термическая стойкость — это способность керамического изделия выдерживать без разрушения резкие смены температуры. Термическая стойкость характеризует в определенной степени материал, но в большей степени изделие из данного материала, так как на результаты испытаний оказывают очень большое влияние размер и форма изделия. Условия эксплуатации керамических изделий настолько разнообразны, что предложить единый критерий термической стойкости не представляется возможным. Действительно, температурные перепады и скорость изменения температуры этих изделий бывают совершенно несопоставимы, и едва ли может быть единый критерий оценки их термической стойкости. Однако качественная сторона процесса изменения свойств и разрушения изделия под влиянием резких температур-

ных перемен в основном одинакова для всех керамических материалов и почти во всех случаях.

Разрушение керамического изделия под влиянием температурных перемен происходит в результате напряжений, возникающих в материале этого изделия. Такие напряжения могут вызываться разными причинами и иметь различный характер. Главные из этих причин: различие температуры в разных частях нагреваемого или охлаждаемого изделия, т. е. наличие температурного перепада; разные значения ТКЛР компонентов в многофазовой керамике; ограничение возможности расширения.

Изделия разрушаются в том случае, если возникающие при термическом напряжении силы растяжения, сжатия или сдвига превосходят пределы допустимой прочности материала этого изделия.

В общем виде, если не учитывать размерные и структурные особенности керамики и условия ее испытания, термическая стойкость керамики может быть охарактеризована некоторым коэффициентом термической стойкости:

$$K = \lambda \sigma / c \gamma \alpha E,$$

где λ — теплопроводность; σ — предел прочности при разрыве; c — теплоемкость; γ — плотность; α — ТКЛР; E — модуль упругости.

Из этой формулы следует, что термическая стойкость материала возрастает с увеличением его теплопроводности и механической прочности и снижается с увеличением коэффициента линейного расширения, модуля упругости и кажущейся плотности. Теплоемкость определенного материала постоянна. Однако эта формула, выражая общую закономерность изменения термической прочности изделий, не может дать сравнимых результатов, определяющих термическую стойкость керамических изделий.

Термическая стойкость различных видов изделий технической керамики в настоящее время оценивается по различным методикам. В их основе лежат следующие критерии:

1) число теплосмен, при котором изделие разрушается полностью или частично при нагревании до температуры $t_н$ со скоростью n, град/мин, и последующем медленном или резком охлаждении на воздухе или в другой среде. Эта методика определения термической стойкости довольно распространена и стандартизована для испытания массовых видов огнеупоров при нагреве

до 800°С и охлаждении в воде при 20°С. В различных образцах, отличающихся размером и формой, температурой, средой и скоростью нагрева и охлаждения, этот метод находит широкое применение;

2) потеря механической прочности специально подготовленного образца (чаще всего балочки) после ряда последовательных нагревов и охлаждений до различных температур с различной скоростью и в различной среде. Термическая прочность выражается как потеря механической прочности в процентах к первоначальной после определенного числа теплосмен. Этот метод применяют для относительной оценки термической стойкости материала главным образом в научных экспериментах;

3) предельный температурный перепад, при котором изделие разрушается или частично теряет необходимые технические свойства (например, вакуумную плотность, электрическую прочность). Этот метод наиболее широко применяют для определения термической стойкости электроизоляционных изделий, вакуумной керамики.

На термическую стойкость керамики сильно влияет ее макро- и микроструктура. Материал с зернистой структурой, как правило, более термостоек, чем плотный. В плотных спекшихся материалах заметна определенная тенденция к улучшению их термостойкости при крупной кристаллизации основной фазы (например, в корунде).

§ 4. Электрофизические свойства

Важнейшими электрофизическими свойствами электроизоляционной керамики, как и всякого диэлектрика, являются диэлектрическая проницаемость ε, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\ \varepsilon$, удельное объемное и поверхностное сопротивление ρ_V и ρ_S, диэлектрические потери, выражаемые чаще всего через тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, электрическая прочность или пробивная напряженность $U_{пр}$.

Электрофизические свойства керамики самым тесным образом связаны с составом и структурой кристаллических фаз, образующих данный вид керамики, с составом стекловидного вещества и соотношением кристаллической и стекловидной фаз в керамике. Кристаллические фазы керамических материалов в подавляющем большинстве случаев характеризуются преимущественно ионными связями. Ковалентные связи присущи лишь определенным классам соединений, в основном некоторым бескис-

лородным соединениям. Свободные электроны в керамических материалах в противоположность металлам почти полностью отсутствуют.

Специальные виды керамики, предназначенные для электрической изоляции в тех или иных условиях, отличаются от массовых видов керамики и огнеупоров повышенными электрофизическими свойствами. Эти свойства получают, применяя сырьевые и искусственные материалы соответствующей чистоты, тщательно подготавливая и перерабатывая массы и обжигая изделия в строго регламентированных условиях.

Диэлектрическая проницаемость. Относительную диэлектрическую проницаемость определяют как отношение зарядов на обкладках конденсатора при замене пластин из данного диэлектрика на вакуум.

$$\varepsilon = Q_{м}/Q_{в},$$

где $Q_{м}$ — заряд конденсатора с пластннкой из диэлектрика; $Q_{л}$ — заряд конденсатора с вакуумом.

Такое изменение электрической емкости конденсатора происходит в результате явления поляризации диэлектрика.

Поляризация представляет собой процесс смещения структурных элементов (электронов, атомов, ионов и др.) кристаллической решетки со своего нормального положения под влиянием электрического поля. В результате взаимодействия с внешним электрическим полем происходит нарушение и перераспределение электростатических сил, действующих внутри кристалла, при сохранении его общей нейтральности. Механизм поляризации может быть различен в зависимости от того, какие структурные элементы участвуют в процессе поляризации. В керамических материалах имеются следующие основные виды поляризации: электронная, ионная, электронно- и ионно-релаксационная, спонтанная (самопроизвольная). Степень поляризации керамического диэлектрика и его поляризуемость в целом складываются как сумма поляризаций каждого вида. Диэлектрическая проницаемость керамики отражает ее поляризуемость.

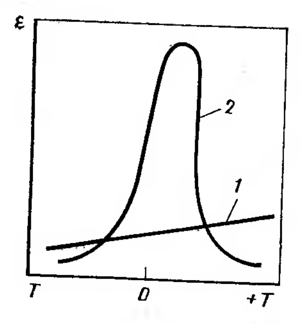
Электронная поляризация представляет собой упругое смещение центра тяжести и деформацию отрицательно заряженного электронного облака под влиянием электрического поля. Электронная поляризация протекает практически мгновенно, не связана с потерей энергии и для большинства видов керамики не является характерной.

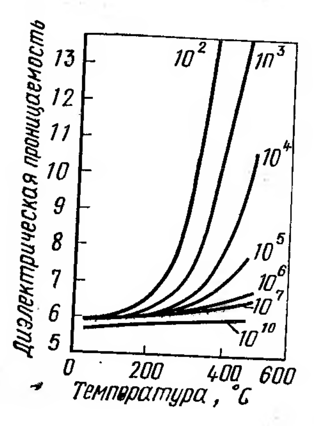
Ионная поляризация — это относительное смещение упругосвязанных ионов различных зарядов. Этот вид поляризации присущ всем видам керамики, содержащей кристаллические вещества ионного строения. Ионная поляризация также протекает мгновенно. Если же на возврат электронов или ионов требуется какой-либо заметный промежуток времени, т. е. релаксация протекает во времени, то различают электронно- и ионно-релаксационную поляризацию. Вещества с электронно-релаксационной поляризацией (например, титансодержащая керамика) обладают большой диэлектрической проницаемостью.

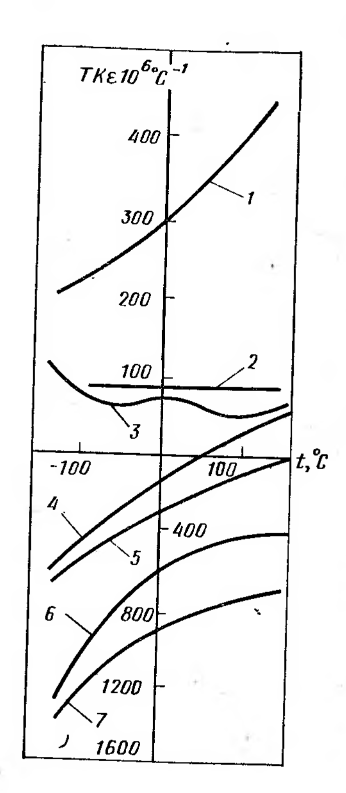
Спонтанная поляризация представляет собой направленную в отношении внешнего электрического поля ориентацию электрических моментов, расположенных хаотически в отдельных областях кристалла (доменах) до наложения электрического поля. Спонтанная поляризация связана со значительным рассеиванием энергии. Особенность спонтанной поляризации состоит в нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля и наличия максимума при некоторой температуре. Спонтанной поляризацией обладает ряд кристаллов определенной структуры, например $BaTiO_3$ и некоторые другие вещества, кристаллизующиеся в кубической системе перовскита.

Диэлектрическая проницаемость ε — важнейшее свойство, характеризующее строение керамического диэлектрика. В определенной степени ε характеризует прочность электростатических связей кристаллической решетки того или иного вещества. По значению ε керамические материалы весьма различны. В большинстве оксидных, силикатных и алюмосиликатных керамических материалов ε составляет 6—12. Однако ε некоторых кристаллических веществ достигает нескольких тысяч (например, $BaTiO_3$). Диэлектрическая проницаемость некоторых кристаллов различна по отношению к направлению главной оси кристалла.

С повышением температуры диэлектрическая проницаемость разных по природе керамических материалов меняется в разной степени. Кристаллы с прочными связями и малой поляризацией при повышении температуры значение ε меняют незначительно. Легкополяризуемые кристаллы, наоборот, весьма чувствительны к температурным изменениям. Характер этих зависимостей представлен на рис. 6. Диэлектрическая проницаемость некоторых материалов возрастает с температурой, сни-







6/7 | 8

Рис. 6. Типичные кривые температурной линейной (*1*) и нелинейной (*2*) зависимости керамики от диэлектрической проницаемости

Рис. 7. Изменение диэлектрической проницаемости стеатита в зависимости от его температуры при различных частотах (цифры на кривых даны в Гц).

Рис. 8. Температурная зависимость ТК ε ионных диэлектриков

1 — рутил; *2* — цирконат бария; *3* — станнат бария; *4* — ортотитанат магния; *5* — цирконат стронция; *6* — цельзиан; *7* — ZrO_2 (стабилизированный CaO)

жается при повышении частоты, особенно в области повышенных температур. Пример такой зависимости для стеатитовой керамики дан на рис. 7.

Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости *ТК*ε. При повышении температуры значение ε у керамических материалов меняется: у одних оно растет, у других снижается, у третьих в разных температурных областях растет или снижается. Температурный

Таблица 3. **Значение ТКε некоторых керамических материалов**

Материал	ТКε·10^6·°C^{-1} в интервале 20—80°C	Материал	ТКε·10^6·°C^{-1} в интервале 20—80°C
$SrTiO_3$	—2500	$MgTiO_4$	+60
$CaTiO_3$	—1500	$MgTiO_3$	+70
TiO_2	—850	$SrZrO_3$	+100
$BaZrO_3$	—350	$CaSnO_3$	+110
$ZrTiO_4$	—1060	$SrSnO_3$	+180

коэффициент диэлектрической проницаемости, таким образом, имеет различный знак, а для некоторых материалов имеет переменное значение (рис. 8) и приближенно связан следующей формулой:

$$TK\,\varepsilon = (1/\varepsilon)\ (\Delta\varepsilon/\Delta t)^{\text{град}^{-1}}.$$

Абсолютное значение *ТК*ε керамических материалов очень различно (табл. 3). Понятно, что наибольшую ценность представляет керамика с низким *ТК*ε, позволяющая обеспечить температурную стабильность электрических схем, включающих керамический диэлектрик.

Удельное объемное и поверхностное сопротивление ρ_V и ρ_S. Электропроводность керамики принято оценивать по обратной величине проводимости — сопротивлению. Чтобы можно было сделать сравнительную оценку свойств различных материалов, используют значение удельного объемного ρ_V и удельного поверхностного ρ_S сопротивлений. Удельное объемное сопротивление численно равно сопротивлению куба с ребром 1 см при условии, что ток проходит через две противоположные грани и имеет размерность Ом·см, что видно из следующего выражения:

$$\rho_V = R_V\ (S/n),$$

где S — площадь сечения, см²; n — толщина образца, см.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_S, Ом, численно равно сопротивлению квадрата при условии, что ток проходит через две противоположные стороны квадрата:

$$\rho_S = R_S\ (d/l),$$

где d и l — стороны квадрата.

По удельным объемному и поверхностному сопротив-

лениям, определяемым экспериментально, вычисляют удельную объемную проводимость, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$,

$$\gamma_V = 1/\rho_V$$

и удельную поверхностную проводимость, $м^{-1}$,

$$\gamma_S = 1/\rho_S .$$

Электропроводность керамики, как и всех твердых тел, зависит от концентрации носителей заряда, их величины и подвижности. При температуре T эта зависимость выражается формулой

$$\gamma = q\, n_0\, v_1,$$

где γ — удельная электропроводность, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$; q — заряд носителя в кулонах; n_0 — число носителей в единице объема (1 $см^3$); v_1 — подвижность, $см^2/(с \cdot в)$.

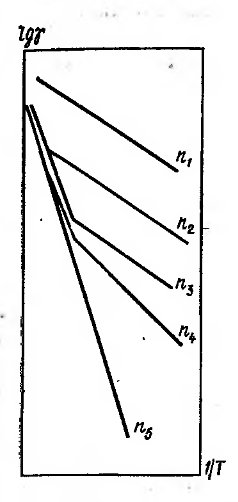
Подвижностью зарядов называется отношение скорости их передвижения к напряженности электрического поля, $см^2/(с \cdot в)$:

$$v = v_0 / E_0 .$$

Электропроводность керамики складывается из электропроводности составляющих ее фаз. В подавляющем большинстве случаев электропроводность керамики носит ионный характер. Ионы, входящие в кристаллическую решетку, а также находящиеся в менее упорядоченном состоянии в стекловидном веществе, имеют определенную подвижность. Она тем меньше, чем прочнее внутрикристаллические связи.

Те ионы, которые находятся в межузлиях и дефектных положениях кристаллической решетки, более подвижны. Особенно подвижны ионы примесных соединений. Ионы стекловидной фазы всегда более подвижны, чем ионы кристаллической фазы. Именно они и являются основным источником электропроводности. Большой подвижностью обладают ионы щелочных металлов, особенно Na^+, Li^+. Она возрастает при повышении температуры. Установлено, что электропроводность стекла в общем случае прямо пропорциональна содержанию оксидов натрия. Поэтому во всех видах электроизоляционной керамики стремятся свести содержание щелочных оксидов к возможному минимуму.

Если содержание стекловидной фазы в стекле значительно, то стремятся понизить электропроводность этого стекла, вводя ионы щелочно-земельных металлов, обладающих большим размером и таким же зарядом. Считается, что эти крупные ионы тормозят движение ионов



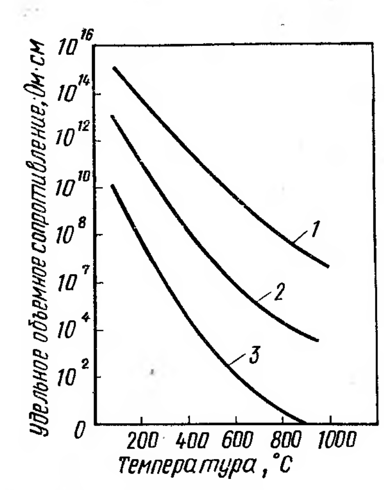


Рис. 9. Температурная зависимость собственной и примесной электропроводности керамики (n — концентрация примесей, причем $n_1 > n_2 > n_3 ...$)

Рис. 10. Изменение удельного объемного сопротивления керамики — корунда (*1*); муллитокорундовой (*2*), стеатита (*3*) — в зависимости от температуры

щелочных металлов, понижая тем самым электропроводность всей системы. Такое действие вводимых ионов щелочно-земельных металлов составляет сущность так называемого нейтрализационного эффекта.

Наиболее эффективное влияние на снижение электропроводности оказывают ионы Ca^{2+} (ионный радиус 0,104 нм) и Ba^{2+} (ионный радиус 0,138 нм). Именно поэтому многие виды электроизоляционной керамики (стеатит, муллитокорундовая) содержат в своем составе BaO, входящий в стекловидную фазу. Логарифмическая зависимость электропроводности керамики от ее температуры в случае, если ток обусловлен передвижением основных и примесных ионов, представлена на рис. 9, из которого наглядно видно, что с увеличением количества примесей в керамике ее электропроводность возрастает.

Для характеристики керамического материала очень важна зависимость его электропроводности от температуры. С повышением температуры электропроводность увеличивается, так как подвижность ионов в результате нагрева возрастает. Изменение электропроводности в зависимости от температуры у разных керамических ма-

териалов не одинакова (рис. 10). При низких (комнатных) температурах различие в электропроводности сравнительно невелико. Электропроводность керамики, содержащей большое количество стекловидной фазы, нарастает интенсивно, что вполне понятно. Температурная зависимость электропроводности выражается формулами:

$$\gamma = \gamma_0 e^{\alpha t}; \quad \rho = \rho_0 e^{-\alpha t},$$

где γ_0, ρ_0 — значения электропроводности и удельного объемного сопротивления при 0°C; α — температурный коэффициент.

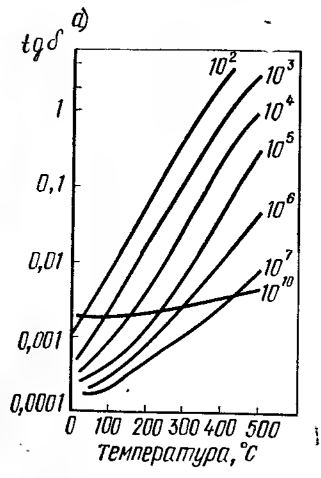
Чисто кристаллическая керамика изменяет электропроводность сравнительно медленно и сохраняет свои электроизолирующие свойства до очень высоких температур. Для характеристики способности керамики к сохранению изолирующих свойств иногда пользуются условной величиной T_E. Эта величина представляет собой температуру, при которой удельное объемное сопротивление равно 1 МОм. T_E чисто корундовой керамики превышает 1000 °C, высокоглиноземистой — 700—900 °C, а фарфора — не превышает 400 °C.

Диэлектрические потери. При воздействии на керамический материал электрического поля поглощается некоторое количество электрической энергии. Эту энергию, затраченную на работу перемещения структурных элементов кристаллической решетки, называют диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери в керамическом материале, как и в других диэлектриках, сопровождаются его нагревом. Эти потери могут быть значительны, и нагрев достигает такой степени, при которой электрический контур, включающий керамический диэлектрик, полностью расстраивается. Диэлектрические потери принято оценивать по так называемому углу диэлектрических потерь или тангесу этого угла. Углом диэлектрических потерь δ называют угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз θ между током и напряжением в емкостной цепи.

Представим себе конденсатор, в котором диэлектриком является керамический материал. В результате емкостного и активного сопротивления конденсатором поглощается некоторое количество энергии. Поглощенная мощность Q составит

$$Q = EJ\cos\theta,$$

где E — напряжение на обкладках конденсатора; J — сила переменного тока; θ — угол сдвига между током и напряжением.



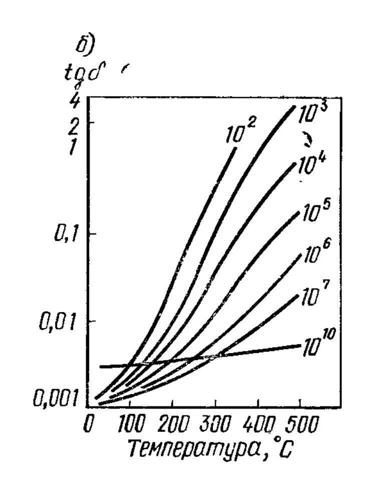


Рис. 11. Температурная зависимость tg δ керамики — титановой (*а*) и стеатита (*б*) — при различных частотах (цифры на кривых даны в Гц)

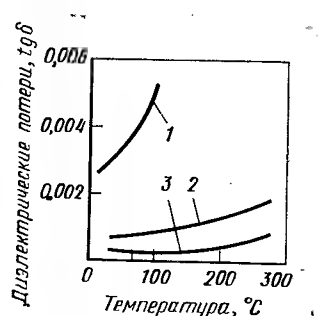


Рис. 12. Зависимость изменения диэлектрических потерь высоковольтного фарфора (*1*), муллитокорундовой керамики (*2*), спекшегося корунда (*3*) от температуры

В идеальном диэлектрике этот угол равен 90°, cos 90° = 0, следовательно, $Q = 0$. В реальных диэлектриках угол θ меньше 90° на некоторый угол δ, т. е. равен $(90° - \delta)$. Но $\cos(90° - \delta) = \sin\delta$. Тогда

$$Q = FJ\sin\delta.$$

Sin δ при малых углах практически равен tg δ. Этой величиной (tg δ) обычно и оценивают свойства диэлектрика. В некоторых случаях выражают диэлектрические потери непосредственно в градусах или минутах. Диэлектрические потери в керамических диэлектриках складываются из затрат энергии, связанных со следующими основными процессами: сквозной электропроводностью, поляризацией, ионизацией газообразной фазы. В общем случае источником диэлектрических потерь являются те же причины, которые обусловливают электропроводность. Диэлектрические потери возрастают у ма-

териалов, содержащих большое количество стеклофазы. Диэлектрические потери, связанные со сквозной электропроводностью, могут быть вычислены по формуле

$$\operatorname{tg}\delta = (1{,}8\cdot 10^{12})/(\varepsilon f \rho),$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; f — частота; ρ — удельное сопротивление.

При повышении температуры диэлектрические потери этого типа возрастают по экспоненциальному закону согласно выражению

$$P_{a,t} = P_{a.0}\, e^{\alpha t}.$$

Диэлектрические потери, обусловленные поляризацией, наиболее значительны у легкополяризуемых видов керамики, обладающих релаксационной поляризацией. Особенно значительны эти потери у сегнетокерамики, для которой характерна спонтанная поляризация. Наконец, источником потерь является газовая фаза, на ионизацию которой затрачивается некоторое количество энергии.

На диэлектрические потери керамики кроме ее природы, строения, температуры оказывает влияние частота поля. Так как керамика в ряде случаев работает как высокочастотный диэлектрик, то необходимо знать частотную зависимость ее диэлектрических потерь. На рис. 11 в качестве примера приведена температурная зависимость при разных частотах для двух видов керамики. Абсолютное значение диэлектрических потерь керамики весьма различно. Наименьшими диэлектрическими потерями обладает керамика с кристаллической структурой плотной упаковки и минимальным содержанием стекловидной фазы. На рис. 12 представлены кривые изменения диэлектрических потерь типичных материалов с развитой стекловидной фазой — типа фарфора, ограниченным количеством стекла — типа муллитокорундовой керамики и, наконец, корунда, почти лишенного стекловидной фазы. Сравнительно низкими диэлектрическими потерями обладает клиноэнстатитовая, форстеритовая и цельзиановая керамика.

Электрическая прочность керамики оценивается по ее способности противостоять до разрушения действию электрического поля. Напряжение, при котором электрическая прочность испытуемого изделия (или образца) теряется и происходит его пробой, называют *пробивным напряжением*. Напряженность поля, при которой происходит пробой, называют *пробивной напряженностью*.

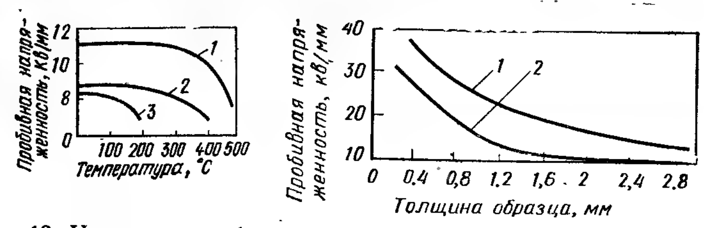


Рис. 13. Изменение пробивной напряженности при различной температуре

1 — шпинели; 2 — $CaTiO_3$; 3 — $BaTiO_3$

Рис. 14. Зависимость пробивной напряженности образца муллитокорундового (1) и титанового (2) от его толщины при $f=50$ Гц

Иногда пробивную напряженность отождествляют с электрической прочностью. Пробивная напряженность есть величина удельная, позволяющая сравнивать свойства различных материалов. Пробивная напряженность определяется как частное от деления пробивного напряжения, выраженного в вольтах или киловольтах, на толщину испытуемого образца в сантиметрах (или миллиметрах).

$$E_{пр} = U_{пр}/h.$$

Пробой керамического материала в полях высокой напряженности может происходить путем так называемого электрического или теплового пробоя. Электрический пробой имеет электронную природу. Благодаря большой скорости движения электронов создается электронная лавина, в результате чего в каком-то направлении возникает возможность сквозной проводимости и материал (или изделие) теряет электроизолирующую способность. Тепловой пробой — результат резкого повышения температуры, сопровождающегося локальным проплавлением керамики под влиянием увеличения проводимости и вследствие повышенных диэлектрических потерь.

На электрическую прочность керамики очень большое влияние оказывает ее пористость. Наличие пористости керамики вызывает иногда резкое снижение ее пробивной напряженности. С повышением температуры пробивная напряженность также падает (рис. 13).

Керамические материалы, обладающие повышенной электропроводностью и повышенными диэлектрическими потерями, как правило, имеют меньшую электрическую прочность. Установлено, что на электрическую проч-

ность оказывает влияние размерный фактор. При малой толщине испытуемого образца значение пробивной напряженности всегда повышается (рис. 14). Поэтому в литературе часто встречается большое (до 30—40 %) несоответствие в значении электрической прочности одноименных материалов.

§ 5. Химическая стойкость

Химическая стойкость технической керамики, как, впрочем и любой другой, представляет собой ее способность противостоять воздействию какого-либо химического реагента, среды, например расплава стекла, жидкого металла, шлака, или материала, находящегося в контакте с керамикой, и определяется в первую очередь природой взаимодействующих фаз, их химическим составом и подчиняется общехимическим законам кинетики гетерогенных процессов.

Скорость процессов химической коррозии керамики зависит также от ее структурных особенностей, т. е. пористости и характера распределения пор, их формы и размера, состояния поверхности, степени кристаллизации, распределения кристаллической и стекловидной фаз. Как и во всяком химическом процессе, скорость химического взаимодействия зависит от температуры, давления, концентрации, скорости относительного перемещения реагирующей среды и керамического изделия. Оценка возможного взаимодействия той или иной среды с керамикой может быть произведена с помощью термодинамических расчетов. Термодинамика дает основание установить возможность самопроизвольного процесса химического взаимодействия при определенных условиях.

Как известно, направление химической реакции оценивается по знаку изобарно-изотермического потенциала. Если при данных условиях реакции, т. е. определенных температуре и давлении, изобарно-изотермический потенциал имеет отрицательное значение, то реакция возможна и соответственно невозможна, если он положителен.

В результате химического взаимодействия воздействующей среды на керамику происходит ее коррозионное разрушение, сопровождающееся частичной или даже полной потерей прочности, изменением других свойств. Различают жидкостную и газовую коррозию в зависимости от состояния химического реагента. Виды коррозионного разрушения весьма разнообразны и зависят главным образом от структурных особенностей керамики и ее фазового состава. В равномерно плотной и однофазной керамике преобладает сплошная коррозия. В многофазной керамике возможна избирательная коррозия по одной из фаз, преимущественно стекловидной. Если распределение фаз неравномерное, то возможна коррозия пятнами, язвами, точками. В отдельных случаях происходит межкристаллитная и транскристаллитная коррозия. В пористом изделии коррозия распространяется на весь объем.

Изделия из технической керамики в процессе эксплуатации в той или иной степени взаимодействуют с твердыми, жидкими или газообразными средами. В условиях широкого применения керамики возможно практически неограниченное количество случаев и вариантов химического воздействия на нее различных веществ или их сочетаний. Наиболее значительными случаями химического взаимодействия между керамикой и другими веществами являются:

а) взаимодействие с кислотами и щелочами и их растворами, а также с водой. Как правило, кислото- и щелочеустойчивость большинства видов технической керамики высокая. В многофазной керамике, содержащей щелочные и щелочно-земельные оксиды, последние вымываются в первую очередь. Справедливо правило, согласно которому кислые фазы стойки против кислот, а основные — против щелочей. Установлено, что растворимость керамики в воде связана с типом внутриатомных связей, кристаллической структурой вещества. Так, например, с увеличением ковалентности связи растворимость вещества увеличивается. Особенно сильно возрастает растворимость керамики в водяном паре, увеличиваясь с повышением температуры и давления пара;

б) взаимодействие между керамикой, главным образом оксидной, и расплавленными металлами. При плавке металла в тиглях из оксидной керамики с некоторым приближением справедливо правило, по которому восстановление огнеупорного материала тигля возможно, если теплота образования огнеупорного оксида меньше, чем теплота образования оксида переплавляемого металла (теплота образования должна быть отнесена к 1г-атому кислорода этих оксидов). Химическая устойчивость чисто оксидной керамики в значительной мере зависит от теплоты образования данного оксида. Чем больше теплота образования оксида, т. е. чем прочнее внутри-

Таблица 4. Теплота образования оксидов

Оксид	Теплота образования, Дж		Оксид	Теплота образования, Дж	
	на 1г-моль	на 1г-атом кислорода		на 1г-моль	на 1г-атом кислорода
Al_2O_3	1680	580	SiO_2	850	435
ThO_2	1380	692	CaO	632	660
Cr_2O_3	1120	380	MgO	610	610
ZrO_2	1040	540	BeO	565	535
TiO_2	910	455			

кристаллические связи, тем выше химическая устойчивость керамики на его основе. В табл. 4 приведена теплота образования наиболее распространенных оксидов;

в) распространенный вид химического взаимодействия — взаимодействие между керамикой и газообразными веществами. В некоторых случаях керамика должна противостоять действию галлоидов, сернистого газа, углеводоров и других газов. Если в состав керамики входят элементы с переменной валентностью, то при некоторых условиях газовой среды возможны окислительно-восстановительные реакции с образованием более легкоплавких соединений. Особенно усиливается воздействие газов во влажной среде и при повышенных температурах. Стойкость керамики против газообразных агентов зависит во многом от ее химической природы и структурных особенностей;

г) взаимодействие между двумя керамическими материалами в местах их контакта при высокой температуре с образованием легкоплавких эвтектик. Этот вид химического взаимодействия возможен при неправильном выборе подставок при обжиге изделий и может привести к массовому браку. В табл. 5 для примера даны температуры плавления эвтектик в бинарных системах из ряда оксидов.

Как видно из табл. 5, особенно низкоплавкие эвтектики образуют CaO и MgO с кислыми оксидами SiO_2 и TiO_2. Изделия нельзя обжигать в контакте с теми оксидами или материалами, их содержащими, которые образуют легкоплавкие эвтектики. Кроме этих типичных видов химического взаимодействия керамики с другими веществами имеется еще много случаев, когда керамика

Таблица 5. Температура плавления эвтектик бинарных систем из высокоогнеупорных оксидов

Оксид	Температура плавления, °C								
	Al_2O_3	BeO	CaO	GeO_2	MgO	SiO_2	ThO_2	TiO_2	ZrO_2
Al_2O_3	2050	1900	1400	1750	1930	1545	1750	1720	1700
BeO	1900	2530	1450	1950	1800	1570	2150	1700	2000
CaO	1400	1450	2570	2000	2300	1440	2300	1420	2200
CeO_2	1750	1950	2000	2600	2200	1700*	2600	1500	2400
MgO	1930	1800	2300	2200	2800	1540	2100	1600	1500
SiO_2	1545	1670	1440	1700*	1540	1710	1710*	1540	1675
ThO_2	1750	2150	2300	2600	2100	1700*	3050	1630	2680
TiO_2	1720	1700	1420	1500	1600	1540	1630	1830	1750
ZrO_2	1700	2000	2300	2200	1500	1675	2680	1750	2700

* Указаиа приблизительиая температура.

вступает в ту или иную реакцию с соприкасающимися материалами, например взаимодействие керамики с расплавленными стеклами при их плавке, шлаками, различными солевыми расплавами и т. д.

Многообразие вариантов химического взаимодействия керамики с другими средами не дает возможности создать единую методику оценки химической устойчивости керамики. Лишь некоторые случаи химического взаимодействия оценивают по общепринятой стандартизированной методике (например, кислото- и щелочестойкость). Поведение керамики при воздействии на нее других сред следует оценивать, исходя из общих химических законов.

§ 6. Радиационная стойкость

В ряде случаев по условиям эксплуатации керамика подвергается действию ионизирующих излучений, например, в энергетических атомных установках, вакуумных и некоторых других приборах. Радиационная стойкость представляет собой способность керамики, как, впрочем, и других материалов, сохранять свои свойства под действием определенной дозы ионизирующего излучения. Радиационную стойкость принято оценивать интегральной дозой излучения, которая не приводит к изменению свойств керамики в определенных пределах, а также мощностью дозы облучения.

Интегральная доза облучения определяется как произведение величины потока нейтронов на время облучения (н/см^2). Мощность облучения представляет собой величину потока нейтронов, проходящих через единицу поверхности облучаемой керамики в единицу времени [н/(см^2·с)]. В полях ионизирующих излучений на керамику действуют γ-кванты и нейтроны. Нейтроны подразделяются по своей энергии на тепловые (с энергией от 0,025 до 1 эв), промежуточные (с энергией от 1 до нескольких тысяч эв) и быстрые (с энергией более 100 кэв). Поэтому следует различать действие нейтронов, обладающих разной энергией, на результат облучения.

Радиационное облучение вызывает структурные изменения и искажения как в кристаллической фазе, так и в стекловидной составляющей керамики, следствием которых является изменение ряда ее свойств. Изменяются плотность и соответственно размеры изделия, а также механические, теплофизические и электрофизические свойства. Степень радиационного повреждения керамических материалов зависит от поглощенного излучения в единице объема. Поглощение рентгеновских, гамма-лучей сопровождается потерей их энергии в результате фотоэффекта, комптон-эффекта и эффекта образования пор.

Нейтроны, взаимодействуя с веществом керамики, рассеиваются на ядрах атомов, или происходит их захват. Различают упругое рассеивание нейтронов, при котором не происходит их захвата, а лишь потеря ими кинетической энергии. Если захват нейтрона сопровождается распадом ядра с испусканием вторичного нейтрона и образованием стабильного радиоактивного ядра отдачи и испусканием гамма-квантов, то такое взаимодействие называется неупругим рассеиванием нейтрона. Суммарный процесс взаимодействия нейтронов всех видов с ядрами элементов, подвергающихся облучению, оценивается по так называемому «сечению рассеивания». «Сечение рассеивания» характеризует вероятность, с которой может произойти данная ядерная реакция. Оно имеет размерность площади и выражается в барнах (1 барн$=10^{-24}$ см^2).

Захватом называют такой вид взаимодействия нейтрона с ядром, при котором происходит главным образом неупругое рассеивание. Вероятность, с которой может произойти захват нейтрона ядром, оценивается «сечением захвата» также в барнах. Захват нейтронов вы-

Таблица 6. **Ядерные свойства некоторых видов керамических материалов**

Материалы	Поперечное сечение, барн	
	захвата нейтронов	рассеивания
Оксиды:		
бериллия	0,0007	0,68
магния	0,0033	0,42
кальция	0,182	0,24
алюминия	0,01	0,34
Диоксиды:		
циркония	0,01	0,46
тория	0,132	0,4

зывает распад ядра и сопровождается испусканием вторичных нейтронов, протонов, β- и γ-частиц и ядерных осколков. Таким образом, захват и рассеивание по своему действию различаются и вызывают различные последствия. Захват вызывает более глубокие изменения ядра и сопровождается образованием новых изотопов. Рассеивание вызывает главным образом структурные изменения и сопровождается образованием стабильных ядер отдачи. С уменьшением поперечного «сечения рассеивания» вероятность реакции снижается. В табл. 6 приведены значения поперечного сечения захвата и рассеивания некоторых оксидных материалов, находящих применение в ядерной энергетике.

Наиболее значительные радиационные повреждения, результатом которых является изменение некоторых физических свойств, вызывают быстрые нейтроны.

γ-излучение не вызывает существенных изменений в кристаллической фазе большинства видов технической керамики: оксидной, высокоглиноземистой, кордиеритовой, форстеритовой, стеатитовой и др. Стекловидная фаза этих видов керамики подвержена незначительному изменению при дозе облучения 10^{13} н/см^2.

При облучении нейтронами большинства видов технической керамики заметные изменения наблюдаются при интегральном потоке 10^{20} н/см^2, при некотором колебании этого значения для разных видов керамики. Как правило, при нейтронном облучении изделия технической керамики увеличиваются в размерах вследствие расширения кристаллической решетки примерно на 0,1—0,3%. Плот-

Таблица 7. Изменение линейных размеров керамического материала при облучении

Материал	Изменение размеров, %, после облучения интегральным потоком, нейтрон/см²		Материал	Изменение размеров, %, после облучения интегральным потоком, нейтрон/см²	
	$2 \cdot 10^{19}$	10^{20}		$2 \cdot 10^{19}$	10^{20}
ГБ-7	0,05	0,05	Уралит	—0,050	—0,075
Синоксаль	0	0	МГ-2	—0,075	—0,05
22ХС	0,05	—0,15	СНБ	0,075	0,15
М-7	0	0,075	СК-1	—	0,05
Микролит	0,05	—	СНЦ	—	0,05

ность соответственно снижается на 0,2—0,5%, а пористость увеличивается. Отмечается, что моноклинный диоксид циркония под влиянием облучения в дозах от 10^{19} до 10^{20} н/см² переходит в кубическую форму. Аналогичное явление перехода из тетрагональной в кубическую форму отмечается при облучении нейтронами титаната бария дозой $1{,}8 \cdot 10^{20}$ н/см².

Многочисленные исследования показывают, что устойчивость к облучению керамики, имеющей связи «катион — кислород», уменьшается в следующем порядке: Be, Al, Zr, Si — O. Наиболее устойчивой связью оказывается ионная, менее устойчивы ковалентная и молекулярная. Исследователи отмечают, что наиболее устойчивы к облучению кристаллические структуры с плотной упаковкой. Наибольшая устойчивость присуща простым структурам с высокой симметрией в отличие от анизотропных. В табл. 7 приведены данные изменения линейных размеров некоторых материалов технической керамики при облучении.

При нейтронном облучении технической керамики дозой до 10^{20} н/см² наблюдается закономерное увеличение коэффициента линейного расширения, достигающего для оксидной, муллитокорундовой, рутиловой, цельзиановой, форстеритовой и других видов керамики на $1 \times 10^{-6} \cdot °C^{-1}$. Вследствие нарушения межкристаллических связей после облучения происходит некоторое снижение механической прочности керамики и ее твердости. При облучении керамики гамма-квантами дозой 10^{10} ее механическая прочность практически не меняется.

Радиационное облучение вызывает изменение электрофизических свойств технической керамики. Диэлектрические потери, как правило, возрастают, диэлектрическая проницаемость и пробивная напряженность для различных материалов носит переменный характер, но, как правило, изменяется мало. Весьма существенно меняет облучение теплопроводность керамики. Так, по некоторым данным, теплопроводность некоторых видов керамики снижается на порядок. Термостойкость керамики соответственно уменьшается.

При облучении нейтронами некоторых видов керамики происходит выделение газа, что может привести к засорению вакуумного устройства с участием керамики. В результате распада самих нейтронов выделяется водород, а в результате взаимодействия нейтронов с ядрами, входящими в состав керамики, образуются инертные газы. Особенно способствуют выделению инертных газов оксиды B_2O_3, Fe_2O_3, BaO, K_2O, находящиеся в составе керамики. Кроме того, под влиянием излучения возможно протекание ряда химических реакций, сопровождающихся выделением газов. Например, при облучении BeO в результате диссоциации и других реакций выделяются CO, CO_2, H_2O, O_2, He в количестве 1 см³ на 1 см³ BeO.

Дефекты кристаллической решетки в керамическом материале и возникшие в связи с этим изменения свойств могут быть значительно уменьшены, свойства восстановлены путем термообработки (обжига) керамики. В результате возросшего теплового колебания структурных элементов кристаллическая решетка приобретает первоначальное состояние, а свойства керамики почти полностью восстанавливаются.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ МАТЕРИАЛОВ И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ

Большинство видов специальной технической керамики представляет собой тела с плотной спекшейся структурой поликристаллического строения. Это, например, оксидная керамика, титанаты, цирконаты, шпинели, алюмосиликаты и ряд других видов керамики. Однако некоторые виды керамических изделий имеют ограниченную либо очень высокую пористость. При производстве изделий кристаллическая фаза керамики либо явля-

2 Зак. 350

ется исходным материалом (корунд, периклаз и др.), либо синтезируется непосредственно в процессе обжига изделия (шпинель, муллит и др.). Во многих случаях синтез кристаллической фазы — промежуточная операция, как бы первая стадия двухстадийного технологического процесса производства. Второй стадией в этом случае является подготовка уже синтезированного минерала и изготовление из него изделий.

Применяемые для изготовления керамики кристаллические вещества, выпускаемые промышленностью (глинозем, MgO, ZrO_2 и др.) или специально синтезируемые (муллит, клиноэнстатит, феррошпинели, $BaTiO_3$ и др.), при затворении их водой не проявляют пластичных свойств подобно глиносодержащим массам. Это обстоятельство привело к необходимости подбирать особые технологические связки и разрабатывать специальные методы изготовления изделий.

Для керамики кристаллического строения характерно спекание в твердой фазе. Как будет изложено далее, твердофазовое спекание протекает более полно и при более низких температурах, если применяют тонкодисперсные кристаллические порошки, обладающие большей удельной поверхностью и поверхностной энергией. Поэтому подготовка тонкодисперсных порошков — одна из основных технологических операций получения технической керамики.

К особенностям производства технической керамики следует отнести: необходимость тонкого измельчения материалов; оформление масс в изделие специальными методами; обжиг изделий в печах с регулируемой газовой средой; частичная механическая обработка изделий; металлизация изделий и пайка металлокерамических узлов.

§ 1. Тонкое измельчение материалов

Для изготовления изделий многих видов технической керамики исходные материалы обычно измельчают до зерен размером около 1—3 мкм, а иногда и меньше. В практике производства выбор метода измельчения и соответствующего помольного агрегата связан с технологическими и экономическими соображениями, а именно: с необходимой степенью дисперсности измельченного материала; с требуемой по технологическим соображениям степенью чистоты измельчаемого материала; с масштабом производства.

Тонкий помол мелкозернистых масс и порошков осуществляют в настоящее время главным образом в шаровых и вибрационных мельницах, реже в струйных мельницах.

Помол в шаровых мельницах. Применяют в основном шаровые мельницы периодического действия, в которых можно измельчать материалы сухим и мокрым способами. Однако мокрый способ более эффективен, так как за одинаковое время при мокром способе достигается бóльшая дисперсность материала.

Сухой способ, как правило, ограничивает предел измельчения материала. Вследствие сильного увеличения удельной поверхности измельчаемого материала и возрастания в связи с этим адгезионных сил наступает период, когда измельчение практически заканчивается и материал начинает комковаться и прибиваться к стенкам мельницы.

Для помола материалов используют шаровые мельницы с кремневой, фарфоровой, корундовой, стеатитовой, резиновой или другой футеровкой, а также без футеровки (стальные). Если по технологическим соображениям засорение материала недопустимо или сильно ограничено, то футеруют мельницы клепкой, изготовленной из того же материала, который измельчают, например корундом, стеатитом, титанатом бария и т. д., при этом мелющие тела должны быть одноименного состава.

Помол материалов в шаровых мельницах и кинетика их измельчения до высокой степени дисперсности ($d_{ср}$ = 1—2 мк) зависят от типа и размера мельницы, формы, размеров и плотности мелющих тел, соотношения массы мелющих тел и размалываемого материала, влажности суспензии (при мокром помоле), твердости и хрупкости материалов и ряда других факторов.

Степень измельчения порошковых материалов удобно оценивать среднеповерхностным диаметром $d_{ср}$, который вычисляют по данным седиментационного анализа по формуле, мкм,

$$d_{ср} = \frac{100}{\Sigma\,(a_i/d_i)},$$

где d_i — средний диаметр определенной фракции, мкм; a_i — содержание соответствующей фракции, % по массе.

Средний диаметр отдельных фракций определяют как среднеарифметическое значение максимального и минимального размеров этой фракции. Распространен и другой способ оценки дисперсности порошков — по удельной поверхности. Удельная поверхность

2* Зак. 350

растет обратно пропорционально радиусу частиц. Для определения удельной поверхности используют в основном два метода: метод, основанный на низкотемпературной адсорбции азота, и метод, основанный на сопротивлении воздуху, проходящему через слой порошка определенной толщины. Эти методы не дают в ряде случаев совпадающих результатов определений. Различие результатов измерений объясняется тем, что по методу низкотемпературной адсорбции измеряют всю внутреннюю поверхность микроскопических пор в отдельных зернах. Пневматические методы дают заниженные результаты, так как они не определяют поверхности пор в отдельных зернах.

Близко совпадающие результаты получают, если порошки состоят из плотных беспористых или почти беспористых зерен. По результатам определения удельной поверхности можно с известным приближением определить средний размер частиц, мкм, пользуясь формулой

$$d_{ср} = 60\,000/\gamma\, S_{уд},$$

где γ — плотность, г/см³; $S_{уд}$ — удельная поверхность, см²/г.

На помол порошков в шаровых мельницах влияют форма, размер и плотность мелющих тел. При мокром способе помола в шаровых мельницах основной вид разрушения — истирание. Помол будет наиболее интенсивен, если при равной массе истирающая поверхность мелющих тел будет более развита. Поэтому целесообразно применять мелющие тела цилиндрической формы, у которых площадь истирания по образующей цилиндра во много раз больше, чем при истирании шарами, у которых возможно только точечное соприкосновение. Эффективность помола также возрастает при использовании мелких шаров, площадь соприкосновения которых по сравнению с крупными шарами возрастает пропорционально кубу уменьшения диаметра. Помолу способствует повышение плотности мелющих тел. В производстве технической керамики, особенно высокоглиноземистой, широко применяют мелющие тела из высокоглиноземистого уралита, обладающего большой прочностью, высокой плотностью и малой истираемостью.

Эффективность помола, т. е. время, необходимое для достижения заданной дисперсности, например 1 мкм, повышается при увеличении массовой доли шаров в загрузке или, что то же самое, при изменении массового соотношения шаров и размалываемого порошка. Так, если измельчать глинозем стальными шарами, то при

изменении соотношения от 1:1,5 до 1:4 скорость помола глинозема до среднеповерхностного диаметра 1 мкм возрастает примерно в 2—3 раза.

При мокром способе надо соблюдать определенную влажность суспензии. Для разных по своей природе порошков влажность колеблется в пределах 40—60%, но при этом суспензия должна быть подвижной и движение мелющих тел в ней не должно быть резко замедленным. Если суспензия густая и вязкая, то измельчение практически прекратится.

Помол в вибрационных мельницах. Как и в шаровых мельницах, в вибрационных можно измельчать материалы сухим и мокрым способами. В качестве мелющих тел приняты металлические или керамические тела соответствующего состава. Для сохранения чистоты размалываемого материала такие мельницы можно футеровать резиной или керамикой одинакового с размалываемым материалом состава.

Основное достоинство вибрационных мельниц — значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности по сравнению с помолом в шаровых мельницах. В вибрационных мельницах помол керамических порошков до среднего диаметра 1—2 мкм практически заканчивается за 1 ч. В шаровой мельнице для этого требуется иногда до 10—20 ч. Для помола керамических порошков должны быть подобраны наиболее рациональные режимы, которые зависят от частоты и амплитуды колебаний, формы, размеров и плотности мелющих тел, соотношения между массами измельчаемого материала и мелющих тел, хрупкости и твердости размалываемого материала, степени заполнения и размера мельницы.

Тонкое измельчение порошков в вибрационной мельнице связано с хрупкостью и твердостью материалов. Для чистых оксидов (Al_2O_3, MgO и др.) измельчение будет зависеть от термической истории этого оксида. В такой же степени это относится к синтезированным соединениям: муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, клиноэнстатиту $MgO \cdot SiO_2$, титанату бария $BaTiO_3$ и др.

§ 2. Химические методы подготовки масс и синтеза соединений

Для получения изделий ответственного назначения (плотной и прозрачной керамики) требуется применять высокодисперсные порошки, «активные» к спеканию.

«Активными» к спеканию следует считать порошки с высокоразвитой поверхностью, имеющие, как правило, дефектную структуру и повышенную поверхностную энергию. Синтез новых соединений (шпинелей, титанатов, цирконатов и др.) из обычных тонкоизмельченных оксидов не приводит к полному протеканию реакций взаимодействия, и в такой керамике возможно присутствие исходных фаз. В этом случае высокая степень гомогенности не достигается, что и является причиной снижения некоторых свойств керамики.

В целях получения высокогомогенной по всему объему керамики и однородной структуры в последнее время разработан ряд методов получения высокодисперсных порошков заданных фаз, а также методов синтеза новых соединений, методов введения в массу небольших количеств модифицирующих и уплотняющих добавок. Таковы, например, составы многих ферритов, оксидной и пьезокерамики и других материалов. Все эти методы можно объединить одним общим названием «Химические методы подготовки масс и синтеза соединений». Рабочие свойства керамических изделий из подготовленных таким методом масс, как правило, превосходят (иногда значительно) свойства керамики измельченных порошков соответствующих фаз.

Каковы же эти методы?

Метод совместного соосаждения желаемых компонентов проектируемой массы из раствора легкорастворимых солей в форме нерастворимых или малорастворимых гидроксидов, карбонатов и оксалатов. Для каждой комбинации осаждаемых элементов должны быть подобраны осадитель, его концентрация, pH, температурные условия. Осажденные соединения отделяют фильтрованием, тщательно отмывают от раствора. Затем высушивают и подвергают термической обработке. Осадок нагревается до температуры выше температуры разложения осажденных соединений и соответствует температуре, при которой полностью происходит синтез нового соединения. Обычно эта температура на 200—400°С ниже температуры синтеза данного соединения из порошков соответствующих исходных веществ. В результате смешивания растворов солей осажденные осадки, а также вещества, полученные в результате синтеза, имеют высокую степень гомогенности.

Этот метод успешно применяется в ряде производств, в научных изысканиях синтеза новых соединений, при

введении малых количеств модифицирующих или уплотняющих добавок.

Метод, основанный на термическом разложении механической смеси солей (сульфатов, нитратов, карбонатов, оксалатов и др.). По этому методу смесь солей или их кристаллогидратов сначала плавят, затем подвергают разложению. При расплавлении солей в кристаллизационной воде происходит их смешивание на молекулярном уровне. Оксиды, полученные в момент образования, обладают высокой степенью дефектности и повышенной реакционной способностью. Размер частиц составляет 0,01—0,1 мкм. Это обстоятельство позволяет вести синтез нужного соединения при пониженных температурах по сравнению с температурой синтеза из измельченных порошков соответствующих фаз. Этот метод применяют при синтезе, например, ферритов.

Метод распылительной сушки растворов заключается в быстрой сушке мелко распыленного в сушилках соответствующей конструкции раствора смеси солей. В результате получают тонкодисперсный порошок высокой активности. Температура сушки должна соответствовать температуре начала спекания веществ, входящих в состав высушенной и прокаленной массы.

Криохимический метод. Сущность метода заключается в распылении водных растворов смеси солей элементов, составляющих проектируемую керамику, в охлаждающую среду. В качестве охлаждающей среды применяют жидкости, не смешивающиеся с водой; они имеют достаточно низкую температуру замерзания и высокую теплопроводность (например, гексан, кумол, толуол, циклогексан, пентан и др.). В результате такого мгновенного воздействия низкой температуры образуются мелкие замороженные гранулы сферической формы, по размерам соответствующие пылевидным каплям распыляемого раствора. Затем находящийся в гранулах аморфный лед удаляют путем сублимации водяных паров при низких температурах и давлениях. Высушенные гранулы подвергают высокотемпературному обжигу, в процессе которого происходит разложение солей. При этом образуется тонкодисперсный порошок с размером частиц 0,01—0,5 мкм. Дисперсность порошка можно регулировать изменением концентрации раствора, режима распыления, температуры разложения солей. Небольшое количество добавок, вводимых в массу (и в

раствор), равномерно распределяют в объеме получаемого продукта.

Метод гетерофазного взаимодействия основан на реакции между твердым веществом и находящимися в жидкости ионами другого элемента. При гетерогенном взаимодействии возможны сорбционные, ионообменные и химические реакции в зависимости от природы реагирующих веществ. Реакция протекает при сравнительно низких температурах, т. е. при таких, когда образуется новое соединение. В качестве жидкой фазы обычно применяют раствор аммиака, в который вводят ионы реагирующего вещества. Так, например, при синтезе алюмомагнезиальной шпинели в качестве твердой фазы используют гидрооксид или соли алюминия, а жидкой фазой является аммиак, содержащий ионы магния. В результате реакции образуется аморфная фаза смешанных гидрооксидов алюминия и магния. После отмывки и сушки осадок подвергается термической обработке, при которой формируется шпинель. Метод гетерогенного синтеза перспективен в целях введения в исходный состав твердого вещества различных добавок в малых количествах.

Химические низкотемпературные методы получения нового вещества заданного состава перспективны, так как имеют некоторые преимущества перед методом обычного твердофазового синтеза.

Безусловное преимущество гетерогенного синтеза — высокая степень гомогенизации шихты, а в последующем и керамического изделия. Реакции синтеза, как правило, низкотемпературны начиная с комнатной. Полученные порошки высокодисперсны и активны к спеканию. Однако это обстоятельство связано с негативным последствием проявления повышенных усадок при спекании керамики, а именно с точностью размеров, деформацией изделий.

§ 3. Жидкофазный метод синтеза соединений в «холодном» контейнере прямым ВЧ-плавлением

Жидкофазный метод основан на прямом высокочастотном плавлении тугоплавких материалов в гарнисажном контейнере и заключается в использовании высокой проводимости тугоплавких оксидов и других соединений в жидком состоянии, когда расплав начинает

непосредственно поглощать энергию ВЧ-поля. Для создания начального объема расплава применяют затравку из металла, одноименного с составом расплавляемого или синтезируемого соединения. Для предотвращения выделения пара исходные вещества прокаливают до постоянной массы, затем подготавливают шихту стехиометрического состава и тщательно перемешивают. В шихту, засыпанную в охлаждаемый контейнер, для создания стартового объема расплава вводят небольшое количество металла (2—10 г). Кусочки металла в поле высокой частоты плавятся, окисляются и разогревают близлежащие участки шихты до температуры, при которой шихта сама начинает поглощать энергию ВЧ-поля. Окисленный металл должен войти в расчет состава выплавляемого соединения. Температура плавки должна превышать на 300—400°С температуру плавления расплавленного или синтезируемого соединения. Под действием конвекционных потоков в расплаве, а также кипения расплав перемешивается, при этом синтезируется новое соединение из введенных компонентов шихты. Поверхность контейнера должна быть постоянно покрыта слоем нерасплавленной шихты, предохраняющей расплав от испарения. Таким образом, жидкофазный метод синтеза (плавления) в «холодном» контейнере включает стартовое плавление металла или токопроводящего неметаллического соединения, ВЧ-нагрев и плавление расплава, гарнисажный способ плавления с использованием «холодных» (охлаждаемых) тиглей.

Для плавления или синтеза большинства неметаллических соединений требуется расход энергии 3—5 кВт·ч на 1 кг материала.

Достоинства метода прямого ВЧ-плавления для жидкофазного синтеза различных соединений: сохранение высокой степени чистоты синтезируемого материала благодаря отсутствию контакта расплава с инородными материалами; возможность плавления в любых газовых средах, в том числе на воздухе и в кислороде; возможность непрерывного автоматизированного плавления; легкость и простота контроля регулирования состава расплава в процессе плавления. Метод ВЧ-плавления успешно применяется для получения кристаллов ZrO_2, легированного различными добавками РЗЭ (фианитов), оксидов (Al_2O_3, MgO, Y_2O_3 и др.), двойных соединений (муллита, хромита, шпинели и др.). Охлажденный блок

синтезированного материала подвергают дроблению и помолу до необходимой дисперсности. Возможны периодический и непрерывный процессы плавления.

§ 4. Введение технологических связок

Большинство применяемых для производства технической керамики исходных веществ является непластичными, например оксиды, некоторые силикаты, шпинели, титанаты, цирконаты, ферриты и др. Чтобы сформовать из порошков непластичных материалов изделие, необходимо придать им связность, т. е. ввести технологическую связку. Такая связка может быть впоследствии удаляемой, т. е. выполнять свою функцию только на стадии формования изделия, выгорая полностью при обжиге и не оставляя вредной для свойств изделия зольности. Таково подавляющее большинство технологических связок органического состава.

Органические вещества или их растворы, которые придают керамическим массам свойства формуемости и определенную пластичность, часто называют пластификаторами, а процесс и результат их воздействия — пластификацией, что не совсем точно. Технологическая связка также может выполнять свою функцию на стадии формования, но оставлять в изделии неорганический остаток, который влияет при обжиге на формирование фазового состава изделия и соответственно на его свойства. Такую связку следует рассматривать как частично удаляемую. К такому типу связок следует отнести увлажненную глину, раствор фосфатов, кремнеорганические соединения, золы и тела неорганических соединений, некоторые органические и металлоорганические соединения и другие вещества. Как тот, так и другой тип связок применяют в производстве изделий технической керамики. Однако наибольшее распространение имеют временные технологические связки первого типа органического состава, так как они позволяют сохранить исходную чистоту изготовляемой технической керамики, что является в ряде случаев решающим обстоятельством.

Кроме прямой задачи — связывания разрозненных частиц формуемых непластичных порошков в однообразное по структуре тело вводимые органические и неорганические связки могут выполнять и другие функции, например способствовать удержанию воды, проявлять антистатические и пеногасящие свойства. Известно, что некоторый тип бактерий способствует повышению пластичности и связности малопластичных масс. Органические добавки, временно вводимые в массы, применяются также для стабилизации водных шликеров и глазурей и улучшения их литейных свойств, улучшения прессовочных свойств порошковых масс полусухого прессования в целях интенсификации помола исходных материалов, обеспечения необходимой прочности отформованных заготовок во влажном и сухом состоянии и требуемой структуры пористой керамики за счет пено-или газообразования.

Создание П. А. Ребиндером теории физико-химической механики дисперсных фаз способствовало развитию научных представлений о процессах формования изделий из керамических масс и выявлению основных факторов, влияющих на эти процессы. Для оценки реологических (формовочных) свойств керамических масс принято использовать такие параметры, как вязкость, модули быстрой и замедленной обратимой деформации, эластичность, время релаксации, пластичность.

К временным технологическим связкам (какое бы они ни имели назначение) предъявляется ряд требований. Связки должны выгорать, не оставляя в изделии остатка (золы) или оставлять его в минимальных (безвредных) количествах. Связка также должна обладать способностью смачивать минеральные частицы керамического порошка, образуя при этом на поверхности частиц сорбционные пластично-вязкие оболочки. Связка должна иметь минимальную адгезию к поверхности металлических форм, не должна быть токсичной (и продукты ее разложения) и отравлять окружающую воздушную среду.

При введении временной связки в увлажненную пастообразную керамическую массу она обволакивает каждую частицу твердой фазы, образуя коагуляционную структуру, в которой связь между твердыми частицами образуется за счет молекулярных (ван-дер-ваальсовых) и ионных сил. Прослойка между твердыми частицами благоприятствует их взаимному передвижению, т. е. подвижности. При этом, если органическая связка имеет полярные молекулы, которые адсорбируются на твердых частицах, смачивание может улучшаться. В результате введения временной технологической связки у такой массы появляется пластичность. Пла-

стичность массы — свойство структурированной дисперсной системы из твердой и жидкой фаз принимать под влиянием внешнего воздействия желаемую форму и сохранять эту форму после прекращения внешнего воздействия. Введенная в массу определенной структуры связка придает присущие дисперсным системам структурно-механические свойства: прочность, упругость, вязкость, пластичность, — позволяющие формовать из них изделия.

В настоящее время известно большое количество различных по составу и действию связок. Однако независимо от того, к какому классу соединений относится технологическая связка, какой имеет состав и какие физико-химические процессы происходят при ее введении в керамическую массу (а они различны), ее основное назначение остается всегда неизменным — придать массе свойства формуемости при изготовлении изделия и механической прочности, достаточные для дальнейших операций с отформованным изделием.

По своей химической природе и свойствам технологические связки могут быть водорастворимыми или растворимыми только в органических жидкостях, быть твердыми или жидкими, иметь природное или синтетическое происхождение. Большинство применяемых в производстве керамики технологических связок органического состава является твердыми водорастворимыми веществами. Связующие свойства они приобретают, будучи растворены в воде и соответственно в органических жидкостях. Таким образом, воду также можно рассматривать как компонент технологической связки.

Водорастворимыми органическими связками являются декстрин, крахмал, мука, поливиниловый спирт (ПВС), водорастворимые эфиры целлюлозы, например метилцеллюлоза (МЦ) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), гидрооксипропилцеллюлоза, гидрооксиэтилцеллюлоза, альгинат натрия и аммония и др. В табл. 8 даны химические формулы наиболее распространенных водорастворимых органических связок.

Декстрин — продукт гидролиза крахмала, представляющий собой смесь углеводородов. Выпускается по ГОСТ 6034—74, согласно которому влажность декстрина должна быть не более 5%, содержание золы не более 0,6%, кислотное число 40—50 мг КОН, растворимость в воде при 20°С на сухое вещество 60—90% для

Таблица 8. **Химические формулы водорастворимых связок**

Связка	Формула основного звена макромолекулы	Связка	Формула основного звена макромолекулы
Метилцеллюлоза	$—C_6H_7O_2(OH)_2—$ $—(OCH)_3—$	Полиакриламид	$—CH_2—CH—$ (CH: $C{=}O$)
Карбоксиметилцеллюлоза	$—C_6H_7O_2(OH)_2—$ $—(OCH_2COOH)—$	Альгинат натрия	$—C{\langle}^{O}_{O—Na}$
Поливиниловый спирт	$—CH_2—CH—$ (CH: OH)	Альгинат аммония	$—C{\langle}^{O}_{O\ NH_3}$

разных марок. Водный раствор декстрина придает массе высокую прочность. Применяется главным образом для вытягивания трубок. Обычная концентрация 10%.

Мука (пшеничная или ржаная) — одно из давно известных связующих. Применяется в виде щелочных клейстеров. Обладает высокой клеящей способностью. Клейстер приготовляется путем смешивания муки с водой при нагревании до 50—80°С в присутствии аммиака или едкого натра. Дозировка составляет 2—3% по массе для порошков и 3—5% для пластичных масс.

Поливиниловый спирт (ПВС) — порошок белого цвета, растворимый в воде при нагревании до 70°С, при 20°С нерастворим. Выпускается промышленностью по ГОСТ 10779—78. ПВС широко применяется в производстве технической керамики как связка в прессовых и пластичных массах, для протяжки, для пленочного литья. ПВС практически не имеет зольности, обладает высокой связующей способностью, придает высушенным заготовкам большую прочность, обеспечивающую механическую обработку изделия. Не рекомендуется применять ПВС при наличии в массе оксида бора, солей борной и фосфорной кислот. Для пластификации порошков вводится 2—3% по сухой массе, а для пластичных масс, подлежащих протяжке, до 8%.

Растворимые эфиры целлюлозы — это наиболее распространенные водорастворимые связующие вещества.

Метилцеллюлоза (МЦ) — это простой эфир целлюлозы и метилового спирта; представляет собой сыпучий порошок белого или слегка желтоватого цвета, хорошо растворимый только в холодной воде. Его истинная плотность 1290—1310 кг/м³ (при 20%). Насыпная

плотность 300—500 кг/м³. Ценное свойство метилцеллюлозы — отсутствие зольности. МЦ активно поглощает влагу воздуха, хранить ее следует в сухом помещении. Для пластификации применяются твердые растворы концентрации 2—5% по массе. МЦ хорошо сочетается с другими водорастворимыми эфирами целлюлозы, поливиниловым спиртом. МЦ — легковоспламеняющееся и взрывоопасное вещество. Температура воспламенения 360°С, нижний предел взрываемости 30 г/м³. В керамической технологии применяется водорастворимая марка МЦ-4 (ТУ 6-01-717-72).

Для получения истинного раствора МЦ рекомендуется сначала замачивать МЦ небольшим количеством горячей воды, чтобы равномерно смочить порошок, а затем долить холодную воду до требуемой концентрации.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Однако промышленность выпускает не чистую КМЦ, а ее натриевую соль, в связи с чем она имеет некоторую зольность. Эта зольность зависит от степени замещения водородного иона на ион натрия, в связи с чем зольность имеет переменные значения и составляет до 15% по массе и более. Выпускаемая в СССР Na-КМЦ по стандарту используется со степенью замещения более 82 и степенью полимеризации не менее 500. КМЦ — белое порошкообразное или волокнистое вещество с насыпной плотностью 400—800 кг/м³. Истинная плотность Na-КМЦ — 1590 кг/м³. Na-КМЦ растворяется одинаково хорошо в холодной и горячей воде с образованием нейтральных непенящихся растворов. Водные растворы Na-КМЦ имеют высокую вязкость, максимальное значение pH составляет 6—9. Na-КМЦ хорошо совмещается со многими другими водорастворимыми веществами — крахмалом, козеином, желатином, глиноземом и др. Лля придания формуемости в керамическую массу вводится раствор, содержащий 0,5—2% по массе КМЦ с соответствующей влажностью.

В производстве технической керамики находят применение и другие эфиры целлюлозы. Однако их производство и соответственно применение ограничено.

Не растворимые в воде органические вещества, применяемые в качестве временных технологических связок, разделяют на жидкие и твердые. Неводные жидкости — это главным образом высыхающие масла: тунговое, льняное, трансформаторное. Применяются они главным образом для приготовления масс, подлежащих протяжке (трубки, капилляры). Однако применение этих жидкостей (например, тунгового масла) ограничено ввиду их высокой стоимости.

Широкое применение находят твердые органические связки, используемые самостоятельно без растворителей, например парафин, и связки, растворимые в органических жидкостях, таких, как каучук, различные смолы и битумы. Наибольшее распространение в отечественном производстве технической керамики получили парафин и его компаунды.

Парафин представляет собой смесь твердых углеводородов различного строения. Парафин — продукт переработки нефти; его состав и некоторые свойства зависят от свойств перерабатываемой нефти. Так, например, температура его плавления 42—55°С, наличие примесей масел 0,1—5%. В зависимости от состава меняется его вязкость, связующая способность. Поэтому всегда необходимо знать исходные свойства парафина, которые стандартизированы (ГОСТ 23683—79) и подразделяются на высокоочищенные, медицинские, технически очищенные и неочищенные. В технологии технической керамики предпочтительно использовать технические сорта со средним содержанием масел, улучшающих свойства пластифицированных масс. Парафин — термопластичное вещество, т. е. в определенных температурных интервалах он меняет только свойства, а не состав. При температуре несколько выше температуры плавления (70—80°С) он обладает малой вязкостью и высокой текучестью. Горячая парафиновая суспензия (горячий шликер) является основой для процесса литья под давлением. При температуре несколько ниже температуры плавления, т. е. 40—45°С, парафин легко подвергается пластической деформации, что создает основу для подготовки пастообразных масс для пластичного формования, протяжки или прокатки. Наконец, свойство хладотекучести используется для подготовки масс, предназначенных для прессования. При агрегатном превращении парафиносодержащих масс (в зависимости от температуры и технологии обработки) меняется состояние парафина, что является основой для горячего литья под давлением и без него, протяжки и прессования. Охлажденные пластифицированные массы легко поддаются обточке. При нагревании парафин увеличи-

вается в объеме на 13%. Парафин легче воды, является ярко выраженным гидрофобным веществом. Растворим в большинстве органических растворителей. С металлами не реагирует. Стоек против любых химических реагентов.

Каучук. Известно, что каучук и его растворы в органических растворителях (ацетоне, бензине, бензоле и др.) является отличным клеящим веществом, обладает высокой пластичностью. Применяется как временная технологическая связка при пленочном литье.

Смолы, бакелит — термореактивные вещества. При повышении температуры они переходят в жидкое состояние и полимеризуются. Вводятся в керамические массы связки этого типа обычно в виде тонкодисперсного порошка. После тщательного перемешивания смесь нагревается до температуры 150—300°C (в зависимости от свойств смолы). В этом состоянии она размягчается, приобретает пластичные свойства, и изделие формуется. Формовка производится на литьевых машинах поршневого действия под давлением. При обжиге связка выгорает лишь частично. В нашей стране применение термореактивных технологических связок весьма ограничено.

Значительное место среди органических веществ, применяемых в производстве технической керамики, занимают поверхностно-активные вещества (ПАВ) и так называемые смазывающие вещества.

Назначение ПАВ соответствует их названию — это вещества, повышающие поверхностную энергию частиц твердых тел, в результате чего улучшается их смачивание органическими веществами. ПАВ — полярные жидкости. Их действие основано на том, что их молекулы, смачивая поверхность твердых частиц, ориентируются полярными группами (карбоксильными) к поверхности частиц, понижая тем самым их поверхностную энергию. Неполярные радикалы ПАВ (углеводородные) обращены во внешнюю сторону и взаимодействуют с неполярными молекулами органической связки. Наиболее распространена в технологии технической керамики ПАВ олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}$—COOH). Это густая маслообразная жидкость с плотностью 0,898 г/см³ и температурой плавления 16°C. Хорошими поверхностно-активными свойствами обладает воск. Иногда его применяют в смеси с олеиновой кислотой и реже самостоятельно. Дозировка ПАВ обычно находится в пределах 0,5% массы керамического порошка.

Смазывающие вещества — это неполярные жидкие масла, в основном нефтяного происхождения, которые характеризуются малым значением поверхностного натяжения. Они имеют разнообразное применение. Первое — в составе гидроорганической эмульсии, вводимой в сухую керамическую массу при ее прессовании с целью уменьшения трения между частицами и предотвращения прилипания массы к поверхностям металлических пресс-форм. В этом случае смазывающие вещества являются временной технологической связкой, выгорающей при обжиге изделия.

В некоторых случаях, в целях предотвращения прилипания формуемого полуфабриката, изделия или формы смазывают по поверхности. В некоторых случаях вводимая связка выполняет несколько функций. Например, олеиновая кислота, являющаяся ПАВ, в то время выполняет смазывающие функции. Парафин также способствует снижению адгезии массы к металлическим формам.

§ 5. Формование изделий

В производстве современной технической керамики наибольшее применение находят непластичные кристаллические искусственные материалы в виде порошков, оксидов, солей или синтезированных спеков или брикетов. Обожженные спеки или брикеты дробят, затем измельчают до размеров зерна 1—3 мкм, а иногда и меньше. Тонкодисперсные порошки, смешанные с водой, не проявляют пластичных свойств в такой степени, в какой приобретают глина и глиносодержащие массы. Поэтому из тонкодисперсных порошков, увлажненных водой, практически нельзя изготовить изделие, пользуясь методом пластичного формования. Прессование изделия без специальной пластификации массы также затруднено. Водное литье в пористые (например, гипсовые) формы требует специальных мер для разжижения и стабилизации неустойчивых, как правило, водных суспензий тонкодисперсных кристаллических тел.

Необходимость изготовления изделия из непластичных материалов привела к разработке методов формования искусственных, в основном кристаллических, материалов. Основные методы формования: литье из вод-

ных суспензий в пористые формы; прессование порошкообразных масс в различных вариантах; обточка заготовок, отпрессованных из пластифицированных масс; литье горячих шликеров под давлением; экструзия пластифицированных масс; прессование при высоких температурах (горячее прессование); пленочное литье.

Кроме этих основных методов разработаны другие методы специально для изготовления изделий определенной формы и размеров. Такими методами являются, например, электрофоретическое осаждение, плазменное напыление, осаждение пленок из газовой среды. Однако эти методы имеют ограниченное применение для изготовления некоторых видов керамических изделий. Выбор того или иного метода зависит главным образом от формы, требуемой точности размеров изделий, их свойств, масштаба производства, а иногда и от других технологических и экономических факторов. Универсального метода изготовления изделий нет. Для изготовления любого изделия наиболее рационален и экономичен всегда будет какой-либо один метод.

Литье из водных суспензий в пористые формы используют главным образом для изготовления тонкостенных изделий (например, тиглей) из чистых оксидов — Al_2O_3, ZrO_2 и др. Применяют главным образом гипсовые, а также поливинилхлоридные, металлические и керамические формы.

Литейные шликеры, образованные глинистыми минералами и оксидными кристаллическими фазами, отличаются один от другого строением и свойствами. Для достижения литейной вязкости водной суспензии глиносодержащих масс требуется высокая (примерно 50—60%) влажность. Только при введении электролита, вызывающего эффект так называемого разжижения, литейную влажность снижают до 31—35% и литье в гипсовые формы становится практически возможным и целесообразным.

Устойчивость глинистых шликеров обусловлена образовавшимися на частицах глины зарядами. Вокруг глинистой частицы образуется двойной электрический слой, содержащий сорбированный комплекс, состоящий из имеющихся в глине и внесенных электролитом катионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Общий заряд образующейся глинистой мицеллы отрицательный. При разрушении суспензий, т. е. при

сушке и обжиге отлитого изделия, эти катионы остаются в составе образовавшегося керамического материала, влияя соответствующим образом на его свойства.

Литейные шликеры чистых оксидов представляют собой систему, состоящую из тонкодисперсных частиц оксида размером 0—5 мкм, находящихся во взвешенном состоянии в дисперсионной среде. Для предотвращения оседания частиц их следует диспергировать тем больше, чем больше их плотность. Большой размер частиц может привести к быстрому и нежелательному расслаиванию шликера. Во избежание коагуляции и расслаивания суспензии шликеру должна быть придана хорошая агрегативная устойчивость.

Оксидные частицы в отличие от глинистых могут образовывать как отрицательные, так и положительные мицеллы. Следовательно, минимальной вязкости оксидной суспензии можно достигнуть, добавляя в определенном количестве как кислый, так и щелочной электролит или доводя суспензию до определенного значения pH. Для оксидных суспензий обычно наименьшая вязкость суспензий получается при pH=2,5—4 при добавлении кислоты или pH=10—12,5 при добавлении щелочи. Однако введение в оксидные водные суспензии (шликеры) ионов щелочных металлов почти всегда нежелательно или даже недопустимо, так как их присутствие может снизить некоторые свойства готовых изделий, главным образом электрофизические.

Для придания оксидным суспензиям устойчивости вводят чаще всего кислоты, особенно HCl, не оставляющую после обжига минерального остатка. HCl образует на поверхности окисных частиц оксихлориды, которые и являются стабилизаторами. Приготовление литейных шликеров из оксидных материалов чаще всего является продолжением процесса отмывки от железа молотых в стальной мельнице оксидных порошков. Отмытую от примесей железа суспензию доводят до требуемой влажности (30—35%) и кислотности путем добавления чистой H_2O и HCl. Для придания необходимой механической прочности отлитым и высушенным изделиям в суспензию рекомендуется вводить до 5% органических клеящих добавок, например мочевиноформальдегидную смолу и др.

Прессование порошкообразных масс — один из наиболее распространенных способов изготовления изделий технической керамики. Этим способом изготовлива-

ют главным образом мелкие детали сравнительно простой геометрической формы с высотой значительно меньшей, чем диаметр или длина и ширина (гидравлический диаметр).

Массы, применяемые для изготовления изделий технической керамики, весьма разнообразны по составу и, что особенно важно для процесса прессования, по содержанию в них пластичных связующих глин. Массы, содержащие связующие глины, при незначительном увлажнении (до 8—10%) приобретают после прессования достаточную прочность за счет пластичных и связующих свойств глин и не требуют специальных приемов упрочнения. К таким массам относятся прессовые статитовые, некоторые высокоглиноземистые, рутиловые и другие глиносодержащие.

Большое количество масс не содержит глины и лишено свойств пластичности. Для улучшения прессовочных свойств таких порошков, повышения прочности отпрессованных изделий в порошки вводят временные технологические связки, например растворы поливинилового спирта и декстрина, парафин, воск, различные смолы и другие органические соединения.

Выбор и количество вводимой технологической связки определяются свойствами прессуемого порошка и проектируемыми свойствами изделий, их формой и размером.

При производстве изделий технической керамики, особенно предназначенных в качестве диэлектриков в радиотехнике и электронике, обычно (за исключением особых случаев) стремятся к достижению максимальной плотности, к получению целиком спекшихся вакуум-плотных материалов. Большая относительная плотность керамики достигается, в частности, применением тонкодисперсных порошков, обеспечивающих активное спекание.

Длительная практика показала, что изготовление изделий прессованием из таких тонкодисперсных порошков сопряжено с большими трудностями. Для устранения их в настоящее время широко применяется так называемая грануляция порошков. Гранулы представляют собой конгломерат отдельных мельчайших частиц, связанных в единый уплотненный агрегат. Грануляция тонкодисперсных порошков преследует следующие цели: получение гранул, лишенных воздушных пор, т. е. предварительное уплотнение порошка; улучшение сыпучести

пресс-порошка, достигаемое за счет устранения в процессе грануляции тонких фракций; повышение воздухопроницаемости пресс-порошка, в результате чего удаление воздуха при прессовании облегчается. Гранулированный пресс-порошок обладает (благодаря почти полному удалению воздуха из гранул) большей кажущейся плотностью, хорошими прессовочными свойствами.

Процесс грануляции порошка состоит в смешивании порошка с пластификатором и уплотнении пластифицированного порошка давлением. Такое уплотнение достигается обработкой массы под катками бегунов (на холоде или с обогреваемым подом), в вибрационных камерных смесителях, прессованием пластифицированной массы (брикетированием). Удельное давление при уплотнении составляет 15—40 МПа, снижаясь от малопластичных к высокопластичным порошкам. Для этой цели также успешно применяют тарельчатые грануляторы. Гранулы могут быть получены также при сушке некоторых шликерных масс в распылительных сушилках.

Для получения гранул из уплотненного брикета его измельчают наиболее часто на бегунах с решетчатым подом. Необходимый зерновой состав пресс-порошка обычно достигается отсевом мелкой фракции на виброситах. Одновременно улучшается форма гранул, сглаживаются углы и ребра, они приобретают округлую форму, способствующую плотной укладке. Размер гранул и их соотношение в порошке различны для разных масс. Для изготовления мелких изделий используют порошки с гранулами 0,15—0,5 мм и более крупными (0,2—1 мм).

Пресс-порошки характеризуются следующими свойствами, в значительной мере определяющими качество прессованных, а следовательно, и готовых изделий: пластичностью, сыпучестью, насыпной плотностью, коэффициентом сжатия; относительной плотностью твердых частиц в пресс-порошке и отпрессованном изделии.

Пластичность порошка определяется количеством введенной технологической связки. При малом ее количестве поры между зернами заполняются лишь частично и в порошке или гранулах остается воздух. Пластическая деформация таких гранул затруднена, особенно если они предварительно спрессованы при высоком давлении. Когда связка составляет 25—40% по объему, т. е. практически приближается или даже несколько

превосходит теоретическую пористость, пресс-порошок приобретает способность к пластической деформации под влиянием приложенного давления. В таких порошках контакт между твердыми частицами осуществляется через пленки связки, заполняющей пространство пор. Газовая фаза в таких гранулах почти отсутствует. Высокопластичные пресс-порошки используют главным образом для так называемого штампования при относительно низком давлении (10—20 МПа).

Сыпучесть пресс-порошка определяет его способность равномерно заполнять форму. Это свойство особенно важно при прессовании на полностью автоматизированных прессах, а также при заполнении пресс-форм сложной конфигурации. Сыпучесть зависит главным образом от гранулометрического состава порошка, формы гранул и их плотности. Как правило, наибольшей сыпучестью обладают порошки из хорошо уплотненных гранул, пластифицированные твердыми неводными пластификаторами (например, парафином) после просева на вибрационных ситах.

Одна из важнейших характеристик пресс-порошка — относительная плотность твердых частиц в сыром отпрессованном изделии, представляющая собой отношение кажущейся плотности изделия к плотности прессуемого порошка. Относительная плотность может быть выражена как относительное число меньше единицы либо в процентах:

$$П_{отн} = \frac{\rho}{\gamma} < 1$$

или

$$П_{отн} = \frac{\rho}{\gamma}\ 100.$$

где ρ — кажущаяся плотность отпрессованного изделия, г/см³; γ — истинная плотность твердых частиц, г/см³.

Относительная плотность отпрессованного изделия очень наглядно отражает важнейшие свойства порошка, его пластичность, степень сжатия, плотность гранул. Чем больше относительная плотность, тем меньше усадка при обжиге, деформация, точнее размеры и почти всегда выше плотность обожженного изделия.

Изделия прессуют на прессах механических, в том числе ударного действия, или гидравлических. Прессы для прессования некоторых изделий автоматизированы. Режим прессования зависит от формы и размера изделия, свойств пресс-порошков и особенностей пресса.

Удельное давление прессования колеблется в очень широких пределах — от 50 до 250 МПа в зависимости от перечисленных факторов. Для малопластичных масс с малым содержанием глины или другой технологической связки такое давление должно быть более высоким, чем для пластичных масс.

В последнее время в производстве керамических изделий нашел применение метод гидростатического прессования, являющийся разновидностью общего метода прессования. Этот метод основан на равномерном обжиме порошка, помещенного в резиновую эластичную форму, жидкостью (водой, маслами, глицерином), находящейся под давлением. В этом случае давление равномерно передается по всем направлениям, и отпрессованное изделие приобретает такую равную плотность, которая не может быть достигнута при направленном прессовании изделий вдоль какой-либо одной оси изделия (рис. 15).

Рис. 15. Форма для гидростатического прессования чехлов к термопарам

1 — штуцер для подвода вакуума; *2* — колпак; *3* — штуцер для подключения вакуумметра; *4* — втулка поглотителя; *5* — прокладка; *6* — крышка; *7* — болт; *8* — зажимное кольцо; *9* — вантуз, *10* — втулка; *11* — рол; *12* — рубашка; *13* — ограничитель; *14* — камера прессования; *15* — перемещаемый поддон; *16* — прессуемый порошок

При гидростатическом прессовании относительная плотность заготовок обычно выше, чем при других способах оформления. Поэтому в некоторых видах производства промежуточные заготовки допрессовывают методом гидростатического прессования. Для получения хорошо и равномерно отпрессованных изделий необходимо, чтобы порошок был тщательно и равномерно распределен между стенками резиновой формы. Это достигается применением гранулированных и фракционированных пластифицированных пресс-порошков. Кроме того, должна быть хорошая де-

заэрация формы и пресс-порошка, предотвращающая запрессовку воздуха в изделие. При изготовлении изделий сложной конфигурации форму подвергают вибрации, обеспечивающей однородное и полное ее заполнение.

Давление гидростатического прессования зависит от формы и размеров изделия, требуемой плотности, но главным образом от свойств пресс-порошка и его связности и составляет от нескольких десятков до нескольких сотен МПа. С увеличением давления прессования увеличивается металлоемкость формы и усложняется конструкция. Глиносодержащие порошки прессуют при довольно низких давлениях (10—30 МПа), а малопластичные оксидные материалы, пластифицированные органическими связками, необходимо прессовать при давлении 200—500 МПа.

В последние годы применяют методы газостатического и взрывного прессования.

Литье пластифицированных шликеров под давлением основано на использовании жидкоподвижного состояния массы, разогретой до необходимой температуры, и способности этой массы при приложении небольших давлений заполнять полость металлической формы. При охлаждении шликера в форме образуется изделие (полуфабрикат) соответствующей конфигурации. Для быстрого отвода теплоты от металлических форм их охлаждают водой или каким-либо другим способом.

Существуют два метода литья под давлением, отличающиеся один от другого главным образом видом временной связки и методом ее введения, свойствами и температурой ее плавления, а также принципом действия и устройством формующих машин, способами удаления органической связки и обжига. Эти отличия существенно меняют весь технологический процесс по каждому методу.

Первый метод основан на применении термореактивных органических смол, а в некоторых случаях на комбинации термореактивных и термопластичных веществ. Особенность метода: предварительная пластификация порошков при температуре 150—200 °С в зависимости от свойств термореактивной смолы; грануляция пластифицированной и охлажденной массы; применение формовочных литейных машин поршневого действия, подобных машинам для литья изделий из пластических масс (рис. 16); подогрев пластифицированного порошка до

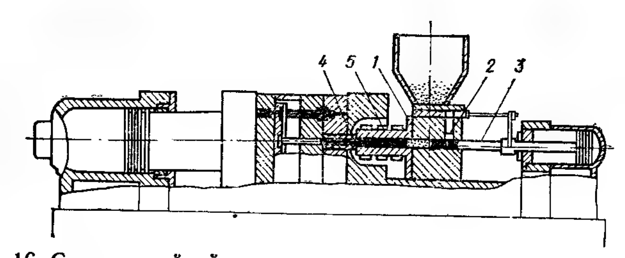


Рис. 16. Схема литейной машины для керамических масс

1 — подогревательная камера; *2* — дозирующее отверстие; *3* — плунжер; *4* — сопло; *5* — нагревательные элементы

состояния размягчения (примерно 150—250 °С) и нагнетание подвижной пластичной массы в охлаждаемые водой формы; литье в многоместные формы-кассеты; однократный обжиг изделий, при котором происходит выгорание органических добавок.

Второй метод производства изделий литьем под давлением, разработанный в СССР (П. О. Грибовский) и широко применяемый в производстве технической керамики, основан на применении термопластичного органического пластификатора. Литье изделий производят на специальных литьевых машинах, передающих давление сжатым воздухом. Связка удаляется из изделия в специальных засыпках при 700—1200 °С. В качестве термопластичной технологической связки применяют главным образом парафин.

В результате смешивания керамического порошка с термопластичным пластификатором при температуре несколько более высокой, чем температура его плавления, образуется так называемый литейный шликер. Шликер представляет собой структурированную дисперсную систему, которую можно охарактеризовать пластической вязкостью и предельным напряжением сдвига. Значение этих показателей зависит от свойств дисперсионной среды и дисперсной керамической фазы, а также от их возможного взаимодействия.

Для успешного осуществления литьевого процесса и хорошего качества отливок литейный шликер должен обладать определенными значениями некоторых свойств, к которым относятся температура плавления, вязкость, литейная способность, устойчивость, усадка при охлаждении, относительная плотность минерального вещества в отлитой заготовке, механическая прочность в охлажденном состоянии.

Температура плавления литейных шликеров зависит главным образом от свойств технологической связки. Для парафиновых керамических шликеров температура плавления составляет 60—65 °С.

Вязкость — одно из основных свойств шликера, определяющих его литейную способность и устойчивость. Особенно важно изменение вязкости с температурой. Вязкость измеряют на вискозиметре Энглера, оборудованном специальным термостатом, и в этом случае вязкость является относительной. Для определения абсолютной вязкости и предельного напряжения сдвига в настоящее время в исследовательской и заводской практике успешно применяют ротационный вискозиметр системы М. П. Волоровича.

Вязкость зависит от состава и марки парафина, его количества в шликере, наличия специально введенных ПАВ, технологии введения связки, температуры и других факторов.

Литейная способность — условное понятие, определяющее способность литейного шликера заполнять форму с длинным вертикальным каналом диаметром 4 мм при температуре шликера 65 °С, температуре формы 20 °С и давлении воздуха на шликер в 0,2 Па. Высота подъема шликера, т. е. условная литейная способность, зависит от вязкости шликера, температуры его затвердевания и скорости охлаждения, обусловленной его теплопроводностью. Меняя температуру шликера (а следовательно, его вязкость) или давление, можно изменять высоту подъема шликера по каналу или стенкам формы. Этим приемом пользуются на практике, устанавливая режим литья для конкретного вида изделий.

Устойчивость (расслаиваемость) — это способность шликера сохранять постоянную концентрацию дисперсной фазы по высоте столба суспензии при длительном стоянии в нагретом виде. При длительном стоянии шликеров происходит их расслаивание. Тяжелые частицы керамического материала под действием сил тяжести оседают, а расплавленная связка выступает вверху сосуда. Это важное технологическое свойство шликера определяет возможное время стояния шликера без перемешивания. Устойчивость шликера зависит от плотности минеральных частиц, их объемного содержания в шликере, гранулометрического состава порошка, вязкости расплавленного пластификатора. Расслаиваемость определяется как отношение объема отслоившегося парафина после стояния в течение 5 и 20 ч при 100 °С к первоначальному объему расплавленного шликера.

Коэффициент усадки. Различают несколько коэффициентов усадки литейных шликеров, характеризующих разные процессы. Коэффициент полной усадки, объемный или линейный, представляет собой отношение соответствующих размеров формы к размеру обожженного изделия. Этот коэффициент отражает не только усадочные свойства шликера, но и свойства самого керамического вещества, потому что в некоторых случаях при обжиге масс происходит частичное увеличение объема, как, например, при синтезе шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$.

Коэффициент литейной усадки, или, как его иногда называют, коэффициент наружной усадки — отношение соответствующих размеров формы к размеру застывшей отливки. Литейная усадка является следствием уменьшения объема отливки при охлаждении и кристаллизации парафина. Шликеры из различных керамических материалов при охлаждении от температуры литья 70—80 °С до твердого состояния при 55—60 °С имеют объемную литейную усадку 3—5 %, а линейную — 1—2 %. Литейная усадка шликера допускается в небольших размерах, так как без такой усадки охлажденную отливку трудно было бы извлечь из формы.

Коэффициент внутренней усадки представляет собой изменение объема (или размера) отливки вследствие образования внутренних раковин или рыхлот в теле отливки при захвате воздуха. Такие пустоты не характеризуют пористость отливки, а являются технологическим дефектом, результатом захвата воздуха разогретым шликером или же других факторов.

Полная усадка — сумма всех других видов усадки.

Относительная плотность минерального вещества в отлитой заготовке, или, как ее иногда называют, коэффициент упаковки является важной характеристикой, прямо или косвенно связанной с некоторыми технологическими свойствами шликера или отливки. Относительная плотность твердой фазы в отливке указывает на степень заполнения единицы объема твердыми частицами и, следовательно, может быть выражена в долях единицы или процентах.

Относительная плотность отливки по твердой фазе равна отношению массы частиц твердой фазы в 1 см³ отливки к плотности твердой фазы:

$$П_{отл} = \rho/\gamma_{т.в}.$$

Относительную плотность отливки или шликера определяют так же, как и относительную плотность любого керамического тела, но с введением поправки на содержание связки:

$$П_{отн} = \rho_{отл}/\gamma_{тв} \quad (100 - x)/100,$$

где $\gamma_{тв}$ — плотность твердой фазы, г/см³, $\rho_{отл}$ — кажущаяся плотность, г/см³; x — массовый процент связки.

Если связка отсутствует (x=0), формула приобретает обычный вид, выражающий относительную плотность керамического тела. Таким образом, чтобы определить относительную плотность отливки (или любого керамического тела), необходимо знать его кажущуюся и истинную плотность и определить процентное содержание связки.

Механическую прочность отливки в охлажденном состоянии оценивают по пределу прочности при статическом изгибе. Обычно испытывают отлитый образец длиной 65—70 и диаметром 10—12 мм. Шликер принято считать кондиционным, если предел прочности при изгибе охлажденной отливки не менее 4,5 МПа.

На свойства литейного шликера, определяющие в конечном счете качество отливки и будущего изделия, влияют технологические факторы: свойства собственно керамических порошков и пластификаторов, а также их соотношение в шликере, методы их введения и др. Свойства литейных шликеров, а следовательно, и в значительной мере свойства готовых изделий являются результатом определениого сочетания и взаимодействия твердой керамической фазы и технологической связки. На характеристики литейных шликеров оказывают влияние состав и свойства минерального вещества, состав и свойства технологической связки, технология их приготовления.

Совершенство кристаллизации того или иного кристаллического вещества, состояние и энергия поверхности частиц определяют его химическую активность и сорбционную способность. Известно, что с повышением температуры обжига степень совершенствования структуры кристаллов возрастает и плотность поликристаллического керамического материала все больше приближается к теоретической, а поверхностная энергия стремится к минимуму. Шликеры из керамических материалов, представляющих собой чистые оксиды или специально синтезированные соединения, будут содержать меньше связки по мере совершенства их структуры, определяемого

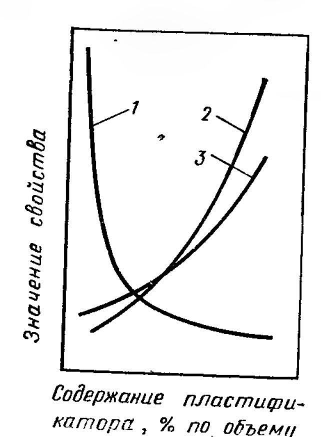
температурой их предварительного обжига. Поэтому литейный шликер оптимальных свойств следует приготавливать из хорошо спекшихся и обезвоженных порошков определенного гранулометрического состава.

Одним из основных условий образования литейного шликера с оптимальными свойствами является необходимое соотношение количества керамического порошкообразного материала и технологической связки. В зависимости от соотношения этих фаз меняются структурно-механические и технологические свойства шликера, приводящие в дальнейшем к изменению свойств изделия. При увеличении содержания пластификатора снижаются относительная плотность шликера, его вязкость и устойчивость и соответственно возрастают литейная способность и огневая усадка (рис. 17).

Шликер оптимальных свойств с минимальным содержанием пластификатора получают тогда, когда частицы твердой фазы полностью смочены и покрыты слоем пластификатора, а воздух из системы удален. Чтобы обеспечить некоторую подвижность частиц, между ними должна быть прослойка из технологической связки достаточной толщины. Хорошая смачиваемость поверхности керамического порошка связкой зависит от ее вязкости в расплавленном состоянии. Чем меньше вязкость, тем смачиваемость лучше.

Именно таким свойством обладает парафин (рис. 18). Парафин, являясь неполярным органическим веществом, обладает способностью хорошо смачивать гидрофильную и полярную поверхности большинства керамических кристаллических веществ. Литейные шликеры с хорошей литейной способностью обычно содержат до 30—40 % (по объему) парафина. Соотношение по массе сильно колеблется в зависимости от плотности керамической фазы.

Для улучшения смачивания частиц твердой фазы, уменьшения количества связки и вязкости литьевого шликера применяют ПАВ. Для покрытия поверхности твердых частиц молекулярным слоем требуется обычно всего 0,05—0,2 % ПАВ. Однако ввиду неоднородности микрорельефа частиц и наличия пустот, где происходит концентрация ПАВ, это количество увеличивает в 5—10 раз. При этом полярные органические молекулы ПАВ действуют частично как разбавители, понижая вязкость шликера.



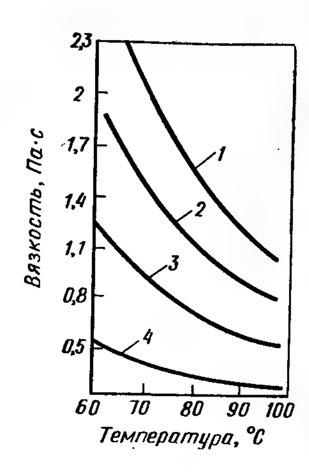


Рис. 17. Изменение свойств шликера — вязкости (*1*), литейной способности (*2*), расслаивания (*3*) — в зависимости от содержания пластификатора

Рис. 18. Изменение вязкости термопластичной временной связки — воска (*1*), церезина (*2*), стеарина (*3*), парафина (*4*) — от температуры

В практике производства наиболее распространенным пластификатором являются сочетания парафина и ПАВ, в качестве которых наиболее часто применяют олеиновую кислоту и воск. Смачивание керамического порошка значительно ухудшается, если он содержит влагу. При влажности порошка более 1 % текучесть шликера резко снижается и литье становится практически невозможным.

Литейный шликер приготовляют в смесительных аппаратах при 80—90°С, т. е. в условиях существенного снижения вязкости всей системы. Пластификацию порошков, т. е. приготовление литейного шликера, производят в аппаратах закрытого типа, например шаровых мельницах с подогревом и мешалках, или в аппаратах открытого типа (сообщающихся с атмосферой), например, конвертерах. Наиболее распространенные аппараты—мешалки вертикального типа с подогревом, в которых можно осуществлять также и вакуумирование. Вакуумирование шликера улучшает все его технологические свойства, уменьшает вязкость и позволяет снизить содержание связки на 1—2 %. Это в свою очередь повышает плотность отливок, снижает усадку. Для изготовления ответственных изделий сложной формы шликер обязательно должен

быть подвергнут вакуумированию. Остаточное давление при вакуумировании 1,3—2 кПа. Вакуумирование целесообразно совмещать с интенсивным перемешиванием шликера.

Литье под давлением, т. е. отливку изделия, осуществляют в специальных литьевых аппаратах (рис. 19). Этот процесс заключается в нагнетании горячего шликера в холодную или охлаждаемую металлическую форму путем приложения избыточного давления 0,2—0,4 МПа в термостатированный резервуар. Заполненную шликером форму выдерживают под давлением в течение времени, достаточного для затвердевания отливки определенных размеров. Это время колеблется от нескольких секунд для мелких изделий до нескольких минут для крупных. При остывании шликера происходит сокращение его объема, поэтому в форму добавляют шликер до полного ее объема. Выдерживают и охлаждают форму с изделием под давлением. На качество и структуру отливки оказывают влияние ранее рассмотренные свойства шликера, а также режим литья. Определенное влияние может оказать конструкция формы. Литник располагают таким образом, чтобы шликер в нем застыл в последнюю очередь. Все перечисленные условия взаимосвязаны, ибо свойства шликера определяют некоторые технологические параметры. На качество отливок влияет прежде всего температурный режим литья и охлаждения. Шликер должен быть нагрет до температуры, обеспечивающей его хорошую литейную способность. Перегрев шликера ведет к появлению больших усадок, снижению плотности, увеличению длительности твердения и другим нежелательным явлениям. Обычно оптимальная температура шликера при литье 65—70°С. Форму охлаждают до 10—20°С в зависимости от конфигурации изделий. Охлаждение рекомендуется вести от периферии к литниковому отверстию. Давление при отливке и охлаждении обычно поддерживают 0,2—0,4 МПа. Увеличение давления не приводит к повышению плотности отливок.

При конструировании форм для литья должны быть правильно определены размер, сечение и местоположение литников, предусмотрены воздушная канализация формы, наиболее благоприятные условия охлаждения шликера и отвода теплоты и наиболее просто решен вопрос о разъеме формы и извлечении отлитой детали. Особенно сложны эти вопросы при конструировании много-

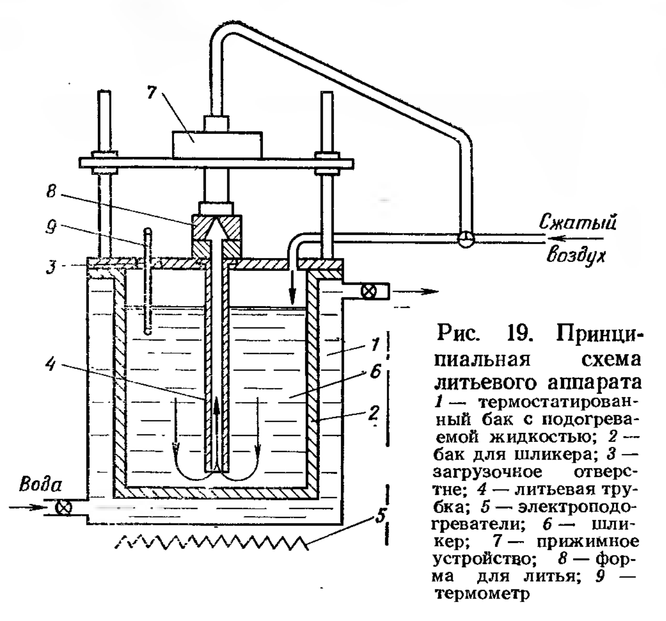


Рис. 19. Принципиальная схема литьевого аппарата
1 — термостатированный бак с подогреваемой жидкостью; *2* — бак для шликера; *3* — загрузочное отверстие; *4* — литьевая трубка; *5* — электроподогреватели; *6* — шликер; *7* — прижимное устройство; *8* — форма для литья; *9* — термометр

местной формы. Вариант литья под давлением — литье в безлитниковые формы.

Отлитые и зачищенные изделия проходят операцию удаления связки. Термопластичный пластификатор из отливок удаляют, помещая их в порошок технического глинозема, оксида магния, каолина или другого минерального вещества. Такой способ удаления пластификатора определил возможность широкого промышленного применения литья под давлением пластифицированных термопластичным веществом масс. Без применения засыпки удалить связку практически не удается, так как при нагреве отливки выше температуры плавления парафина она размягчается и деформируется под тяжестью собственной массы.

Удалить парафин без засыпки удается только из отливок мелких изделий плоской формы. Их устанавливают на мелкопористую керамическую подставку, которая при нагревании «всасывает» расплавляющийся парафин. В этом случае удаление связки совмещается с однократным обжигом изделий. Удаление парафина путем его поглощения минеральной засыпкой основано на капиллярном всасывании парафина засыпкой. Обязательным условием является хорошее смачивание парафином частиц минеральной засыпки. По мере повышения температуры нагрева изделия, находящегося в засыпке, парафин расплавляется и затем отсасывается с поверхности изделия в прилежащие слои засыпки. Парафин постепенно диффундирует из внутренних слоев отливки к внешним, а затем в порошок. При дальнейшем повышении температуры начинается пиролиз парафина.

Весь процесс удаления парафина и придания изделию минимально необходимой прочности можно разбить на несколько периодов, требующих соответствующей скорости подъема температуры. В процессе нагрева отливки, помещенной в засыпку, происходят последовательно плавление связки, испарение легких фракций, пиролиз более тяжелых углеводородов, выгорание углеродистого остатка и, наконец, спекание в начальной стадии.

Первый период (20—150°С) характеризуется расплавлением парафина и его капиллярным всасыванием в засыпку. Разложение парафина незначительное. Второй период (150—300°С) соответствует температуре воспламенения и интенсивного разложения парафина. Этот период наиболее опасен для изделия, так как сопровождается большим выделением газов. Как показывает пиролиз, к 300°С разлагается 90—95% парафина. В этот период рекомендуется его выдержка без повышения температуры. Третий период (300—400°С) соответствует сгоранию углеродистого остатка в засыпке и разложению парафина в центральных зонах изделия. Четвертый период — от 400°С до окончательной температуры. В этот период полностью выгорает углерод и начинаются процессы спекания. Изделие приобретает некоторую прочность. Скорость подъема температуры может резко увеличиться. Окончательная температура выжига связки зависит от природы керамического материала. Для оксидных и высокоглиноземистых масс необходима температура 1100—1200°С, для стеатита —900—1000°С, титана бария—900°С и т. д.

В некоторых случаях практикуют частичное удаление парафина при 240—260°С. Образующийся при этой температуре углерод придает изделию приемлемую прочность для дальнейших операций.

Связку выжигают в печах, оборудованных хорошей тягой и работающих под разрежением. Изделия загружают в капсели. Длительность выжига зависит от размеров изделия: для мелких она составляет 5—10 ч, средних — до 24, крупных — до нескольких суток.

Прессование при высокой температуре. Метод изготовления изделий путем прессования порошков при их

3 Зак. 350

одновременном нагреве получил название горячего прессования. В нем совмещаются операции прессования и спекания материала. Этот метод имеет ограниченное распространение, и применяют его для получения изделий с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании (без давления) не образуют плотного тела. К таким материалам относятся карбиды кремния и бора, нитрид бора и др. Однако иногда горячее прессование применяют для изготовления керметов, оксидной и других видов керамики.

Достоинством горячего прессования является возможность проведения процесса при температурах более низких, чем температура спекания в свободном ненагруженном состоянии. При таких пониженных температурах горячего прессования активный процесс рекристаллизации, т. е. роста зерен спекаемого вещества, не происходит. В результате спекания изделие имеет мелкозернистую структуру и высокую относительную плотность. Метод горячего прессования ограничивает возможности изготовления изделий разнообразной формы. Можно лишь прессовать изделия простейшей формы, которая впоследствии может быть изменена путем механической обработки. Для горячего прессования используют установки (рис. 20) с графитовой формой и прессующим графитовым пуансоном. Необходимую температуру формы и прессуемого порошка создают индукционным нагревом. Прессование в графитовой форме обеспечивает слабовосстановительную среду, необходимую при спекании некоторых видов керамики. В отдельных случаях применяют корундовую матрицу и пуансон, а также жаропрочные сплавы. Горячее прессование осуществляют при температуре, зависящей от свойств прессуемого материала, которая колеблется от 1200 до 2000°С. Этот метод малопроизводителен, так как затрачивается время на нагрев формы и выдержку при прессовании, но в ряде случаев он незаменим.

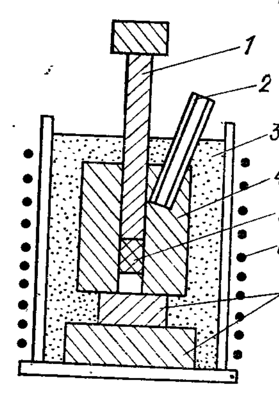


Рис. 20. Принципиальная схема установки для горячего прессования керамики

1 — графитовый пуансон; *2* — трубка для термопары; *3* — изоляционная засыпка; *4* — графитовая матрица формы; *5* — прессуемый порошок; *6* — нагреватель; *7* — конструкционные детали

Получение пористой керамики. Пористой керамикой принято называть такую, в которой повышенная пористость, превосходящая пористость обычных огнеупоров (до 30%), создается специальными технологическими приемами. Широко применяются изделия с пониженной кажущейся плотностью и высокой пористостью (доходящей до 90%), например изделия из чистых оксидов Al_2O_3, ZrO_2, BeO и др.), алюмосиликатной, алюмомагнезиальной и других составов керамики.

Пористая керамика используется главным образом как теплоизоляционный материал, а также в целях фильтрации некоторых газов и жидкостей. Наиболее распространены три метода получения технической пористой керамики: а) введение в массу выгорающих добавок; б) пенометод, основанный на введении в концентрированную керамическую суспензию специальных пенообразователей; в) газообразование в керамической массе, основанное на выделении газов в результате химических реакций.

В последнее время разработан метод получения пористых материалов с пористостью 30—40% из специально изготовляемых сферических частиц — так называемых микросфер, размер которых по диаметру составляет (5—$10 \cdot 10^2$ мкм. При применении полых микросфер общая пористость изделия может быть доведена до 70%. Сфероидизация частиц из оксидов или других соединений осуществляется: по одному способу — путем резкого охлаждения в воде распыленного расплава этого вещества; по другому способу вещество плавят с применением низкотемпературной плазмы и последующим распылением. Мельчайшие частицы-капли расплава под действием сил поверхностного натяжения принимают сферическую форму, которая и сохраняется при охлаждении.

Важнейшими характеристиками пористых изделий являются их пористость (истинная, закрытая), размер и форма пор. Эти важнейшие свойства характеризуют строение пористой керамики, т. е. ее текстуру. Различное сочетание, количество, форма и размеры пор могут быть выражены вторичными, производными показателями, такими, как структура, степень анизотропности, проницаемость и др. Размер пор в керамических изделиях можно менять, используя соответствующие технологические приемы в широких пределах в зависимости от назначения изделий, т. е. условий их эксплуатации и разме-

3* Зак. 350

ра изделий от нескольких мкм до нескольких миллиметров. Известна следующая классификация пор по их размерам, см:

крупные некапиллярные	10^{-1}
капилляры первого рода:	
гравитационные	10^{-1}—$2{,}4\cdot10^{-3}$
негравитационные	$1{,}4\cdot10^{-3}$—10^{-5}
капилляры второго рода	10^{-5}—10^{-7}
тонкие некапилляры	10^{-7}

Форма пор также весьма разнообразна и определяет многие свойства пористой керамики, например газовую и жидкостную проницаемость. Так как поры не имеют правильной геометрической формы, их конфигурация не поддается приемлемому описанию. По форме принято поры подразделять на каналообразующие, т. е. сквозные, открытые с обоих концов, легко доступные для прохождения газов и жидкостей; тупиковые поры, открытые с одного конца; закрытые поры, имеющие преимущественнс *сфероидальную* форму.

Используя различные технологические приемы, можно изготовить керамическое изделие с заданной текстурой, т. е. определенной общей пористостью, распределением открытой и закрытой пористости, определенным размером пор, распределением пор по размерам, а также формой пор. Пористую керамику с пористостью до 60% получают методом выгорающих добавок, а более высокую пористость (до 90%) можно достигнуть только с применением газовых методов.

Свойства пористой керамики одноименного состава, изготовленной различными методами, определяются ее структурой, т. е. видом пор (открытые, закрытые), их размерами и их процентным распределением. Основными свойствами пористой керамики, определяющими ее использование как фильтрующего или теплоизоляционного материала, являются газопроницаемость и теплопроводность соответственно.

Газопроницаемость — следствие открытой пористости и свойственна пористой керамике, изготовленной с применением выгорающих добавок. Пористость пенокерамики существенно ниже.

Теплопроводность пористых керамических материалов отличается от теплопроводности плотных, компактных тел и является результатом нескольких механизмов переноса теплоты, накладывающихся друг на

друга. К таким механизмам теплопередачи относятся теплопроводность твердой фазы (если керамика многофазна, то явление усложняется), проводимость газовой фазы, излучение через поры и конвекция газа в порах. Поскольку теплопроводность пористой керамики — многофакторный процесс, то обычно определяется так называемая «эффективная» теплопроводность. Из сказанного следует, что на теплопроводность пористой керамики оказывают влияние теплопроводность самой твердой фазы, пористость, размер и распределение пор по размерам, вид газа, заполняющего поры, или газовая фаза, а также температура. Пористая керамика, полученная методом выгорающих добавок, при равной пористости с пенокерамикой имеет более низкий коэффициент теплопроводности.

Пористые керамические материалы широко применяются в современной технике в качестве высокотемпературной изоляции и фильтрующих элементов. Свойства отдельных видов пористой керамики даны при рассмотрении свойств конкретных керамических материалов.

§ 6. Спекание

При обжиге изделия окончательно формируется структура материала, оказывающая определенное влияние на свойства этого изделия. В процессе обжига изделия происходит спекание материала.

Спекание, как процесс упрочнения и уплотнения спекаемого тела, сопровождается рядом физико-химических явлений, происходящих при обжиге керамики. Образование достаточно прочного твердого тела из конгломерата непрочно и временно связанных частиц или зерен (сырца) — одна из отличительных особенностей спекания. Вторая особенность — изменение объема и пористости спекаемого тела. Кроме этих основных и характеризующих спекание процессов при обжиге керамики возможны (но не обязательны) такие процессы, как полиморфные превращения, процессы разложения или соединения с образованием новых кристаллических, стекловидных и газовых фаз, рост или растворение кристаллов и др.

Единой теории спекания еще не разработано, но основные процессы, лежащие в основе спекания, уже получили теоретическое освещение. Спекание — следствие переноса вещества, происходящего в результате измене-

ния поверхностной энергии в различных участках системы. Перенос вещества может осуществляться различными путями. В настоящее время считаются установленными и теоретически обоснованными несколько механизмов переноса вещества при обжиге керамических материалов, следствием которых является спекание: диффузионное, жидкостное, за счет испарения и конденсации, за счет пластической деформации, реакционное.

Различным керамическим материалам или системам свойствен тот или иной механизм спекания (или их совокупность). Для глиносодержащей керамики характерно жидкостное спекание, для большинства видов современной технической керамики характерны применение или синтез кристаллических фаз и соответственно твердофазовые виды спекания; для многих материалов наблюдается обычно совместное действие различных механизмов спекания.

Диффузионное спекание. Диффузионный механизм переноса вещества наблюдается при спекании большинства кристаллических фаз в отсутствии жидкой фазы. Происходит, как принято называть, твердофазовое спекание. Диффузионный механизм спекания самым тесным образом связан со структурой и наличием дефектов в кристаллической решетке спекаемого материала. Чем больше дефектов имеют кристаллическая решетка и поверхность спекаемого кристалла, тем больше его поверхностная энергия. Реальные тонкоизмельченные кристаллические тела всегда различаются между собой величиной свободной энергии. При соприкосновении мельчайших кристаллических частиц в процессе нагревания происходит перенос вещества с большей свободной энергией в местах контакта в направлении частицы с меньшей свободной энергией, так как по законам термодинамики всякая система стремится к выравниванию уровней энергии. Таким образом, движущей силой и энергетическим источником переноса вещества диффузией является разность значений свободной энергии в месте контакта вещества.

Представим себе модель диффузионного спекания двух кристаллических частиц шарообразной формы (рис. 21). Если эти две сферы ввести в соприкосновение, нагреть до некоторой температуры и выдержать в таком состоянии, то они через некоторое время срастутся между собой. Перенос вещества в этом случае будет происходить от контактной поверхности между частицами

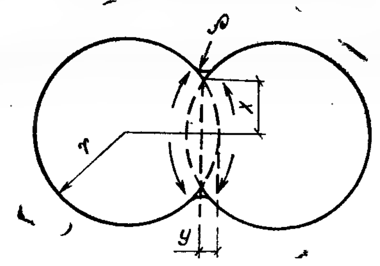


Рис. 21. Модель спекания по диффузионному механизму
r — радиус сферы; *ρ* — радиус кривизны образовавшейся перемычки; *x* — радиус площади контакта; *y* — разность между диаметрами сферы и центрами сблизившихся сфер

к поверхности образующихся перемычек, как это показано стрелками на рис. 21. Спекание сопровождается сближением частиц, т. е. общей усадкой системы.

В первой стадии спекания при более низких температурах происходит главным образом поверхностная диффузия. По мере повышения температуры роль поверхностной диффузии убывает, а объемной — возрастает и достигает преобладающей степени. При нагревании в результате возрастающего теплового движения атомов или ионов кристаллическая решетка вещества стремится к совершенствованию, избавлению от дефектов строения и «залечиванию» этих дефектов, а в термодинамическом понимании — к минимуму свободной энергии. Поэтому при диффузионном спекании происходят два встречных процесса — перенос вещества в свободные вакантные места и движение вакансий (незанятых узлов кристаллической решетки) в обратном направлении, т. е. к границам зерен. Этот суммарный процесс иногда называют диффузией вакансий.

На поверхности кристалла или границе зерна после некоторой миграции по телу кристалла вакансия разрежается и исчезает совсем. Миграция вакансий происходит вследствие разности их концентраций. В рассматриваемой модели (см. рис. 21) разница в концентрации вакансий связана с различной кривизной поверхностей перемычки и самого кристалла. Вакансии движутся в направлении наибольших их концентраций в сторону поверхностей с большей кривизной, обладающих меньшей свободной энергией.

В процессе диффузионного спекания тонкодисперсных кристаллических порошков отдельные частицы срастаются и пористость всей спекаемой системы уменьшается с 30—40% до нескольких процентов или даже почти до теоретической плотности. Первоначально поры заполняют пространство между зернами. При повышении температуры поры меняют свою форму, становясь сферичными, и уменьшаются в размере. По мере роста зерен

поры передвигаются к границам кристалла и выжимаются за пределы спекаемого тела. Однако в некоторых случаях возможен захват пор спекаемым поликристаллическим сростком, в результате чего и образуется внутрикристаллическая пористость.

Степень и скорость спекания зависят от факторов, из них основными являются температура и продолжительность спекания, дисперсность частиц, коэффициент диффузии. Скорость спекания меняется со временем. Наиболее интенсивное спекание происходит до достижения пористости около 10%, после чего скорость уплотнения резко падает. Это совпадает с началом интенсивного роста кристаллов. Очень большое влияние на спекание кристаллических порошков оказывает их дисперсность. Скорость спекания кристаллического керамического материала приблизительно обратно пропорциональна диаметру его частиц. Поэтому для интенсивного спекания такого материала требуется очень тонкое измельчение.

Спекание зависит от коэффициента диффузии. Последний возрастает по мере увеличения дефектности кристаллической решетки. Коэффициент диффузии может быть повышен путем введения небольшого количества добавок, увеличивающих дефектность кристаллической решетки. Такой метод, как будет видно из дальнейшего, часто используют в технологии технической керамики, особенно оксидной.

Диффузионное спекание кристаллических тел в подавляющем большинстве случаев в некотором температурном интервале сопровождается ростом зерен. Образование более крупных по размеру кристаллов, чем исходные, носит название *рекристаллизации*. Крупные кристаллы образуются за счет переноса вещества при общей границе с кристалла малого размера на кристалл большего размера. Перенос вещества будет происходить путем перескока атомов через границу кристаллов в сторону кристалла с меньшей свободной энергией.

Изменение свободной энергии ΔF зависит от кривизны границы между зернами и определяется уравнением

$$\Delta F = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right),$$

где ΔF — изменение свободной энергии; γ — поверхностная энергия; V — молярный объем; r_1, r_2 — радиусы границы между зернами.

Разница свободной энергии кристаллов по обе стороны границы между зернами есть та движущая сила,

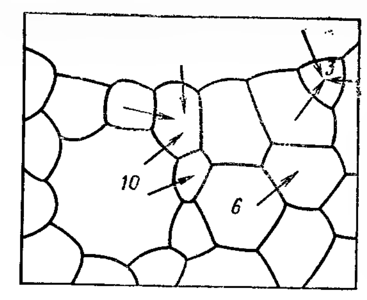


Рис. 22. Схема роста кристаллов (стрелки указывают направление движения границ между зернами, цифры в кристаллах — число граней)

которая определяет направление движения границы к центру ее кривизны. Установлена закономерность, согласно которой при рекристаллизации границы между зернами мигрируют к центру кривизны. Элементарные кристаллы, имеющие больше шести сторон, будут расти до некоторого предельного размера, а кристаллы с меньшим числом сторон уменьшаются и полностью исчезают. Схема роста кристаллов, предложенная Бурке, показана на рис. 22.

Установлено, что скорость роста зерен обратно пропорциональна радиусу кривизны границы и может быть выражена формулой

$$dD/d\tau = 1/D$$

или после интегрирования

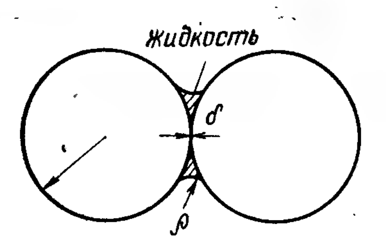
$$D = D_0 = K \tau^{1/2},$$

где D_0 — диаметр кристалла до начала роста; D — диаметр выросшего кристалла за время τ.

Практически рост кристалла продолжается не до образования монокристалла, как это должно быть теоретически, а задерживается на некотором среднем размере кристалла в связи с тормозящим влиянием новообразований на границах кристаллов. Наблюдаются случаи увеличения размеров зерен в несколько сот раз. Чрезмерно большой рост кристаллов ухудшает механические свойства керамики, вызывая увеличение напряжения на границах между кристаллами.

Диффузионный механизм спекания кристаллических керамических материалов присущ многим видам технической керамики, например оксидной, ферритам, титанатам и др. Диффузионное спекание, как правило, сопровождается рекристаллизацией.

Жидкостное спекание. Спекание с участием жидкой фазы, или, как его иногда называют, жидкостное спекание,— самый распространенный случай спекания кера-



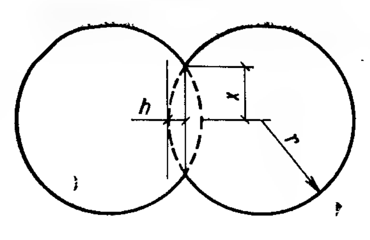


Рис. 23. Модель жидкостного спекания без взаимодействия между твердой и жидкой фазами

r — радиус сферы; δ — величина сближения сфер; ρ — радиус кривизны

Рис. 24. Модель жидкостного спекаиия при взаимодействии жидкой и твердой фаз

r — радиус сферы; x — радиус площади перешейка; n — половина расстояния сближения центров сфер

мики. Он присущ многим видам технической керамики, когда плавящееся стекловидное вещество вводят умышленно или оно образуется в результате взаимодействия с примесями в исходном сырье.

Имеются два случая жидкостного спекания: а) при отсутствии взаимодействия твердой фазы с жидкой; б) при взаимодействии твердой фазы с жидкой. Первый случай протекает в чистом виде, т. е. без всякого взаимодействия фаз, не имеет практического значения, так как даже чистые разновидности сырья имеют некоторое количество примесей. Но случай, когда растворение незначительно и не влияет на механизм спекания,— типичный для многих видов керамических материалов, содержащих жидкую фазу.

Спекание многофазовой керамической массы, содержащей (или образующей) стекловидное вещество, в процессе обжига сопровождается заполнением пор между зернами кристаллической фазы без их взаимодействия с жидкой стекловидной фазой. Происходит как бы склеивание кристаллических частиц. Существенного химического взаимодействия не происходит, и свойства исходных фаз остаются неизменными. Модель такого спекания представлена на рис. 23; на нем видно образование шейки из жидкофазового вещества между сферами кристаллов.

Жидкофазовое спекание по рассматриваемой модели зависит главным образом: а) от поверхностного натяжения на границе фаз; б) от вязкости жидкой фазы; в) от дисперсности (размера) кристаллических частиц. Влияние этих факторов на усадку Δl, определяемую как сближение центров двух частиц (см. рис. 23), следует из формулы

$$\Delta l = \frac{3\,\gamma\,L_0}{4\,\eta\,r}\;t,$$

где γ — поверхностное натяжеиие; L_0 — расстояиие между зернами до спекания; η — вязкость жидкой фазы; r — радиус частиц; t — время.

Начальная скорость усадки прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна вязкости и размеру частиц. Наибольшее влияние на скорость усадки оказывает размер частиц. Поверхностное натяжение жидкофазовой составляющей в керамических массах существенно не меняется и потому решающего влияния на спекание не оказывает. Для спекания обязательно хорошее смачивание твердой фазы. Наиболее важные факторы для данного процесса жидкостного спекания — это вязкость и ее изменение в области температур спекания. Вязкость жидкой фазы не должна быть настолько велика, чтобы происходила деформация изделия под влиянием сил тяжести.

Другой вид жидкостного спекания сопровождается взаимодействием жидкой фазы с твердой (рис. 24). Введенная стекловидная фаза, которая при определенной температуре становится жидкой, растворяет зерна твердого кристаллического вещества. Постепенно жидкая фаза насыщается растворимым веществом, после чего из расплава кристаллизуется твердая фаза преимущественно на поверхность оставшихся зерен. Происходят рост более крупных зерен и спекание системы.

Весь процесс жидкостного спекания протекает в три стадии. На первой стадии из введенных в массу плавней или стекла при некоторой умеренной температуре образуется жидкая фаза. Под влиянием сил поверхностного натяжения частицы сближаются и вся система уплотняется. Если объем жидкой фазы превышает объем пустот, то жидкость может заполнить эти пустоты и дальнейшего уплотнения не произойдет. Если же жидкой фазы будет недостаточно или если она не будет хорошо смачивать твердую фазу, то возможно частичное или местное твердофазовое спекание.

На второй стадии при некотором повышении температуры нагревания идет основной процесс растворения твердой фазы и по мере насыщения расплава продолжается кристаллизация из расплава этой же кристал-

лической фазы. В первую очередь растворяются более мелкие частицы, и выпадающие кристаллы переосаждаются на более крупные частицы. В результате мелкие кристаллы уменьшаются или растворяются целиком и исчезают, а более крупные растут. Протекает процесс перекристаллизации через жидкую фазу, состав которой обогащается растворяемым веществом. В первую очередь растворяются зоны контакта зерен, центры их сближаются, в результате чего происходят усадка и уплотнение обжигаемого тела.

Наконец, на третьей стадии завершается перекристаллизация и образуется жесткий кристаллический каркас. Этому процессу способствует хорошее смачивание жидкой фазы, ее способиость проникать во все поры.

Спекаине за счет испарения и конденсации. Спекание некоторых кристаллических тонкодисперсных порошков происходит за счет переноса вещества при испарении его с поверхности одних элементарных кристалликов и конденсации на поверхности других. Модель такого спекания за счет испарения — конденсации вещества показана на рис. 25. При некоторой температуре нагревания начинается процесс испарения вещества. Упругость паров по мере повышения температуры постепенно повышается. Между двумя соседними кристалликами образуется перемычка. Площадь контакта между частицами с течением времени увеличивается пропорционально степени ²/₃. С увеличением площади образующейся линзы (если допустить, что частицы имеют шарообразую форму) улучшаются прочностные свойства спекаемого изделия.

Перенос вещества с поверхности одной частицы на поверхность другой обусловлен различием упругости пара над этими поверхностями. Такое различие в упругости пара объясняется различием в кривизне поверхности соприкасающихся частиц. Частицы с бо́льшим и положительным радиусом имеют и бо́льшую упругость пара. На перемычке образуются участки с отрицательным радиусом, поэтому перенос вещества будет идти в направлении перемычки. По мере увеличения радиуса перемычки увеличивается радиус ее кривизны, что приводит к уменьшению разницы в упругости пара частицы, с которой идет испарение на поверхность перемычки, на которой происходит конденсация. В результате этого процесс спекания дальше не развивается и постепенно затухает.

Характерной особенностью спекания в соответствии с механизмом испарения и конденсации является отсут-

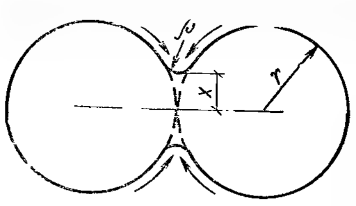


Рис. 25. Модель спекания по механизму «испарение — конденсация»

r — радиус сфер; ρ — радиус кривизны; x — радиус площади перешейка

ствие ощутимой усадки. Объясняется это тем, что при испарении центры отдельных зерен взаимно не перемещаются, как это происходит при диффузионном спекании. То обстоятельство, что расстояние между центрами частиц не меняется, определяет некоторое постоянство плотности спекаемого материала. Происходит лишь перераспределение пор, изменение размеров кристаллов, но пористость и плотность остаются практически одинаковыми. При таком спекании основными факторами, определяющими его скорость, являются температура и размер исходных спекаемых частиц, поскольку именно эти два фактора и определяют упругость пара в системе. Как известно, упругость пара твердых кристаллических тел экспоненциально зависит от температуры. Чтобы перенос вещества осуществлялся через паровую фазу, необходима некоторая минимальная упругость паров (1—10 Па). Например, упругость пара корунда при 900°C — 0,1—1 МПа, что недостаточно для спекания за счет испарения и конденсации. Для большинства керамических материалов такой тип спекания не характерен. Однако такой материал, как карбид кремния SiC, спекается именно за счет испарения — конденсации. При 2200—2400°C упругость его паров составляет 10—100 Па и процесс спекания через паровую фазу протекает активно.

Спекание за счет пластичной деформации может происходить только при одновременном воздействии температуры и давления. Такое спекание происходит при так называемом процессе горячего прессования (см. § 5). Разогретое поликристаллическое тело при некоторой температуре и давлении приобретает способность пластичной деформации. При нагрузке внутри прессуемого изделия происходит перераспределение вещества, заполнение всех пустот; тело приобретает относительную плотность, составляющую 99—99,5%. Скорость спекания находится в прямой зависимости от поверхностного натяжения и в обратной зависимости от размера спекаемых частиц и их вязкости.

Реакционное спекание — особый вид спекания. Спе-

каемый материал уплотняется путем образования нового кристаллического вещества по реакции между твердофазовым веществом, находящимся в теле изделия в качестве одного компонента, и парообразной фазой другого вещества. Происходит своеобразная пропитка пористого тела парообразным веществом, которое вступает в реакцию с основной или специально введенной для осуществления реакции фазой. Такой вид спекания наблюдается при обжиге керамики из SiC в специальных засыпках, легко образующих паровую фазу, например Si. Парообразный кремний реагирует с введенным в массу углеродом, образуя SiC. Для получения Si_3N_4 можно также обжигать изделия, содержащие металлический кремний, в среде азота.

§ 7. Обжиг

Техническую керамику в зависимости от состава и свойств обжигают начиная от умеренных температур (1200—1300°С) до весьма высоких (2000—2500°С). Ввиду чувствительности некоторых материалов к действию газовой среды из-за реакций окисления-восстановления их обжигают в условиях определенной регулируемой газовой среды. В этом отношении особенно чувствительны ферриты, керметы, рутиловые и некоторые другие составы керамики. В ряде случаев изделия следует обжигать в среде нейтральных газов — аргона, гелия, иногда — в восстановительной среде водорода, аммиака, окиси углерода и др. Многообразие видов технической керамики, для обжига которых требуются самые различные температурные и газовые условия обжига, вызвало необходимость разработки специальных конструкций печей или приспособления существующих печей для обжига такой керамики.

Применяемые в настоящее время для обжига технической керамики печи можно классифицировать: 1) по рабочей температуре обжига: а) с умеренной температурой обжига — 1450°С; б) с высокой температурой обжига — до 2500°С; 2) по виду теплоносителя: а) на жидком топливе; б) на газообразном топливе; в) на металлических электрических нагревателях (нихроме, платине, молибдене, вольфраме); г) на неметаллических электрических нагревателях (карбидкремниевых, дисилицидмолибденовых, хромитлантановых, циркониевых); 3) по конструктивному оформлению: а) камерные; б) туннельные; в) щелевые; 4) по возможности создания регулируемой газовой среды: а) с воздушной средой; б) с восстановительной средой; в) со средой из нейтральных газов; г) вакуумные.

Различное сочетание основных приведенных признаков, необходимых для обжига конкретного вида керамических изделий, обусловило создание очень большого количества конструкций печей. Здесь рассматриваются высокотемпературные печи на неметаллических нагревателях. В последние годы в промышленном производстве находят применение высокотемпературные электрические нагреватели из дисилицида молибдена, хромита лантана и диоксида циркония. Температурные возможности этих нагревателей, а также условия их эксплуатации весьма различны.

Печи с нагревателями из дисилицида молибдена могут обеспечить температуру до 1650—1700°С при определенных условиях их эксплуатации. По сравнению с нагревателями из Sic дисилицидмолибденовые нагреватели обладают высокой электропроводностью, менее прочны и термостойки, имеют большую ползучесть. Однако достоинством нагревателей из дисилицида молибдена является их высокая стойкость против окисления благодаря образующейся на поверхности нагревателя пленке из SiO_2. Нагреватели устойчиво работают в окислительных и нейтральных газовых средах при температуре до 1700°С. В восстановительных средах температура снижается: в среде водорода до 1350°С, в среде СО — до 1500°С. При температурах более 1300°С нагреватели из $MoSi_2$ деформируются даже под действием собственной массы. Поэтому нагреватели из $MoSi_2$ устанавливают только в вертикальном положении. По конструкции их выполняют в U-образной форме. Это определенным образом сказывается на конструкции печи. В нашей стране выпускают нагреватели длиной до 1500 мм и длиной рабочей части 180—800 мм.

Печи с нагревателями из хромита лантана. Нагреватели из хромита лантана могут быть разогреты на поверхности до 1800—1850°С. В печи температура может быть достигнута 1700—1750°С при соответствующей изоляции печи. Достоинство хромитлантановых нагревателей — возможность их эксплуатации на воздухе и в нейтральной среде. Промышленность производит хромитлантановые нагреватели трубчатого типа с нарезной спиральной частью общей длиной 450, 700 и 1000 мм и рабочей частью, составляющей 1/3 общей длины. Диаметр нагревателей 16 и 20 мм. Печь объемом 1000 мм³, снаб-

женная шестью нагревателями, имеет установочную мощность 6 кВт и употребляемую мощность в стационарном режиме около 3 кВт. Отличительными особенностями нагревателей и печей на их основе является их разогрев непосредственно от электрической сети промышленного напряжения без дополнительных трансформирующих устройств. В качестве регулирующего устройства применяют стандартные блоки ВРТ. Недостаток хромитлантановых нагревателей — летучесть оксидов хрома при температурах более 1500°С.

Печи с нагревателями из диоксида циркония. Использование нагревателей на основе диоксида циркония позволяет создавать тепловые агрегаты с рабочей температурой до 2000°С на воздухе. Однако низкий уровень электропроводности при нормальной температуре ($>10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при 20°С) вызвал необходимость предварительного (стартового) разогрева до температуры до 1100—1300°С, при которой сопротивление ZrO_2 снижается. Такой стартовый разогрев осуществляется либо металлическим проволочным нагревателем, либо карбидкремниевым нагревателем специальной конструкции. Серьезный недостаток нагревательных элементов на основе ZrO_2 — их невысокая термостойкость, что ограничивает возможность их многократного включения. Однако возможность получения высоких температур на воздухе делает эти нагреватели и печи на их основе незаменимыми.

§ 8. Образование прозрачной керамики

Прозрачной керамикой называют такую, которая пропускает световые лучи. Иногда такую керамику называют светопропускающей. Термин «прозрачная керамика» является в определенной степени условным понятием, так как степень пропускания волн различной длины может быть различной.

Различают прямое и диффузное светопропускание. Прямое светопропускание определяется по прохождению через пластинку толщиной 1 мм световых волн в широком диапазоне длин, включая видимые (0,4—0,7 мкм). Измеряют спектрофотометром и оценивают по проценту светопропускания, который должен быть более 80. Керамика из кислородных соединений пропускает волны длиной до 7—9 мкм, а бескислородных и некоторых сложных кислородных — в более глубокой инфракрасной области.

Диффузное светопропускание оценивается как процент общего проходящего светового потока и определяется по специальной методике. Диффузное светопропускание больше, чем прямое.

Разработка технологии прозрачной керамики является выдающимся достижением науки. В настоящее время прозрачная керамика изготовлена из Al_2O_3, Y_2O_3, MgO, CaO, Sc_2O_3, ZrO_2, TiO_2, шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, граната $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ и показана возможность изготовления ее из других соединений.

Обычные поликристаллические материалы даже с предельно высокой плотностью не прозрачны, так как благодаря наличию в них пористости световые лучи в них рассеиваются. Газовая фаза, находящаяся в закрытых порах, имеет весьма низкий коэффициент преломления (близкий к 1), что снижает проницаемость керамики. Чтобы поликристаллическая керамика стала прозрачной, ее пористость, включая закрытую межкристаллическую, должна быть сведена к минимальному значению. Керамика должна иметь плотность, приближающуюся к теоретической. При 3%-ном содержании пор прозрачность керамики практически исчезает.

Удаление внутренней (закрытой) пористости — основная задача технологии прозрачной керамики. Как известно, внутрикристаллические поры не могут зарастать за счет движения вакансий от поверхности пор к границам зерен, являющихся стоками вакансий. При росте зерен пути движения вакансий удлиняются, зарастание пор затрудняется или полностью прекращается. Происходит коалесценция (т. е. объединение) пор за счет движения вакансий между поверхностями близрасположенных пор, причем объем пор остается без изменений.

При уменьшении объема отдельной поры давление газа, находящегося в ней, возрастает и уравновешивает силы поверхностного натяжения, которые стягивают поры. В этом случае поверхность пор перестает быть источником вакансий и зарастание пор прекращается. Для предотвращения замедления зарастания пор и получения беспористой керамики необходимо уменьшить скорость диффузионных процессов между кристаллами и увеличить скорость диффузии внутри кристалла. При получении прозрачной окисной керамики это делается путем введения добавок, образующих твердый раствор. Эффективность образования твердого раствора повышается, если ионный радиус катиона вводимой добавки близок к размеру ионного радиуса катиона основного

оксида, образующего данный вид керамики. Например, при спекании Al_2O_3 добавляют MgO (0,1—0,3 мол.%), при спекании Y_2O_3 применяют ThO_2, ZrO_2, HfO_2 (2—15 мол.%). Поверхностная энергия границ кристаллов твердого раствора ниже, в результате чего диффузия между границами снижается и скорость роста зерен также соответственно замедляется. Скорость диффузии внутри кристалла увеличивают путем введения добавок с другой валентностью. В результате введения такой добавки образуются вакансии по катиону или аниону, что значительно увеличивает скорость зарастания пор.

Для образования прозрачной керамики необходимы соответствующий температурный и газовый режимы обжига. Прозрачную керамику обжигают в вакууме или среде водорода. Вакуум обеспечивает удаление газов из пор еще на ранних стадиях спекания, в результате чего газ не препятствует зарастанию пор. Водород, имея малый размер атома, диффундирует через кристаллическую решетку большинства оксидов и полностью удаляется, не препятствуя зарастанию пор. Обжиг в воздушной среде и среде инертных газов не приводит к образованию беспористой керамики, так как N_2 и инертные газы, имея большие размеры атомов, не проникают через решетку, остаются в порах и препятствуют их зарастанию. Температура обжига прозрачной керамики из оксидов обычно превышает температуру обжига соответствующей непрозрачной оксидной керамики в воздушной среде. Скорость подъема температуры при обжиге прозрачной керамики в вакууме не должна быть высокой во избежание образования плотного слоя на поверхности изделия, препятствующего миграции газов из внутренних слоев керамики.

Опыт изготовления прозрачной керамики показал, что на светопропускание керамики оказывают влияние: чистота исходного сырья; фазовый состав керамики; структура основной кристаллической фазы; пористость керамики; размер кристаллов; чистота обработки поверхности; длина волны падающего луча света.

Чистота исходного сырья — необходимое и обязательное условие получения прозрачной керамики. Содержание основного вещества должно быть 99,5—99,9%. Чем выше чистота исходного сырья, тем больше светопропускание керамики. Такая требуемая чистота может быть достигнута при применении высокодисперсных порошков, полученных химическими методами.

На прозрачность керамики влияет ее *фазовый состав.*

Если в керамике две фазы (или больше), имеющие неодинаковые коэффициенты, то светопропускание снижается, так как свет рассеивается на границах раздела фаз. Поэтому при производстве прозрачной керамики следует стремиться к использованию высокочистого сырья, применение которого не приведет к образованию новых фаз. Добавка, вводимая в прозрачную керамику, должна полностью растворяться в решетке основной фазы и не должна образовывать нового химического соединения.

На светопропускание керамики влияет *кристаллографическая форма основной фазы.* В керамических материалах кубической сингонии показатель преломления одинаков во всех направлениях, и светопропускание через них в видимой части света достигает 80%. В керамике, содержащей соединения с более сложной структурой, вследствие анизотропии оптических свойств светопропускание снижается. Значение пористости керамики уже освещено ранее. Прозрачна только практически беспористая керамика. Установлено, что светопропускание керамики, особенно содержащей анизотропные кристаллы, связано с размером кристаллов. С увеличением размера кристаллов поверхность межзеренных границ, рассеивающих свет, уменьшается и светопропускание возрастает.

Светопропускание связано с состоянием поверхности керамики (ее шероховатостью и др.). Непосредственно после обжига поверхность керамики характеризуется 5—6-м классом чистоты, вследствие чего происходит рассеивание света, и керамика непрозрачна. Чтобы керамика стала прозрачной, ее поверхность путем шлифования и полирования (см. § 11) доводят до 11—12-го класса чистоты.

Светопропускание керамики зависит от *длины волны падающего луча.* Наибольшее рассеивание наблюдается в случае равенства длины волны и размера кристалла. Светопропускание спеченной корундовой керамики при разных длинах волн и пористости существенно различается.

Разработка прозрачных керамических материалов значительно расширила сферу применения керамики, главным образом в областях новой техники. Прозрачная керамика позволила создать оптическую аппаратуру для ночного видения, окон летательных аппаратов, подложек интегральных схем, панелей ИК-ламп и др. Особое значение прозрачная керамика, в частности из Al_2O_3, имеет для создания оболочек высокоинтенсивных

источников света. Такие источники света в 5—6 раз превосходят по освещенности обычные лампы накаливания при их одинаковой мощности.

§ 9. Металлизация и пайка металлокерамических узлов

Значительная часть технической керамики, главным образом в радио- и электронной технике, на последней стадии производства изделий подвергается металлизации, а в некоторых случаях последующей пайке с металлоконструкциями. Таковы, например, керамические конденсаторы различных типов, керамические непроволочные сопротивления, пьезоэлементы, отдельные детали электровакуумной радио- и электротехнической аппаратуры и др.

Металлизацию производят с целью: а) создания токопроводящего металлического слоя на части поверхности изделия, служащего электродом, к которому припаивают вывод, соединяющий его с электрической цепью; б) создания прочного, в некоторых случаях вакуумноплотного, соединения металлической и керамической деталей путем их пайки, т. е. создания металлокерамического узла или конструкции; в) нанесения тонкослойных металлических компонентов электронной схемы на керамические основания, подложки и другие изделия.

Целевое назначение металлического покрытия, его форма и размеры, а также условия эксплуатации определяют выбор металла и технологию металлизации. В различных целях применяют благородные металлы Ag, Au, Pt и др., для создания металлокерамических конструкций — Mo, W, Mn, Ni, некоторые сплавы, например ковар (53% Fe, 29% Ni, 18% Cu). Как электронные компоненты покрытий дополнительно используют Al, Nb, Ta, некоторые сплавы.

Технология металлизации весьма разнообразна и сводится к следующим вариантам: а) нанесение на поверхность керамики пасты, состоящей из тонкодисперсного металла на органической связке, с последующим вжиганием; б) нанесение на поверхность изделия соли металла (например, Ag_2CO_3) в смеси с восстановителем с последующим вжиганием; в) путем пламенного или плазменного (дугового) напыления разогретых до температуры выше $T_{пл}$ металла и конденсации их на поверхности керамики. Особенно перспективна для нанесения тонкослойных покрытий вакуумно-плазменная металлизация, при которой формируется плотная пленка конденсирующихся ионов или атомов металла; г) путем диффузионной сварки керамики и металла при умеренно высоких температурах (1100—1300°С) и находящихся под давлением 20—30 МПа.

Толщина металлических покрытий колеблется от долей микрона до 30—50 мкм, зависит от назначения покрытия и технологии его нанесения. Металлизацию с толщиной покрытия до нескольких микрометров принято называть тонкопленочной, а более толстую — толстопленочной. Наиболее проста по технологии металлизация керамики для создания токопроводящего слоя, так как размерные требования к ней менее жесткие. Такое металлическое покрытие должно надежно сцепляться с керамикой, не быть подверженным окислению даже при длительном хранении и небольшом повышении температуры и обладать хорошей электропроводностью и малыми диэлектрическими потерями.

Для нанесения электропроводящих металлических электродов применяют главным образом благородные металлы Ag, Au, Pt, Pd. Наибольшее применение получило серебро, так как оно обладает комплексом необходимых для этого свойств: имеет высокую электропроводность, сравнительно плохо окисляется, хорошо смачивает при наличии флюсов керамику, образуя достаточно прочное сцепление с ней, и относительно недорого. Основные виды радиотехнической керамики образуют прочное сцепление с серебряным покрытием, прочность которого на разрыв составляет 10—30 МПа. По своей эластичности и дуктильности серебро — ценный материал, однако ограниченность его производства требует его замены.

Серебряное покрытие на керамику наносят методом вжигания серебросодержащей пасты при 800—850°С. Метод вжигания состоит в том, что специальную пасту, состоящую из углекислого серебра Ag_2CO_3 (35—40%) и раствора канифоли ($C_{19}H_{29}COOH$) в скипидаре ($C_{10}H_{16}$) (65—60%), наносят на поверхность керамики и обжигают, при этом углекислое серебро восстанавливается до металлического. Для улучшения сцепления серебра с керамикой в пасту вводят небольшие добавки оксида висмута Bi_2O_3 и бората свинца $Pb_2B_4O_7$.

Одновременно с восстановлением серебра восстанавливается и оксид висмута до металлического висмута, и борат свинца до металлического свинца с образова-

нием оксида бора. Так как температура плавления металлического свинца 327,4°С, а оксида бора — 577°С, то в процессе обжига образуется некоторое количество жидкого легкоплавкого металла, который способствует лучшему смачиванию всего микрорельефа поверхности керамического изделия.

Пасту наносят на предварительно очищенную, обезжиренную и промытую поверхность керамики вручную кистью, а при массовом производстве изделий — на специальных полуавтоматах. В последнее время для очистки поверхности успешно применяют ультразвук. Слой серебра при однократном нанесении пасты и восстановлении составляет 2—3 мкм, при двукратном цикле на более крупных изделиях толщина увеличивается до 10 мкм, а при многократном нанесении пасты — до 30—40 мкм. Выводы к серебряным электродам припаивают мягкими припоями при температуре 200—300°С паяльником или на специальных автоматических устройствах. Мягкими припоями называют такие, которые плавятся при температуре ниже 350°С. Составы и марки мягких припоев весьма разнообразны и состоят главным образом из сплава на основе свинца и олова с добавлением Ag, Sb, Cd и др.

Другой тип металлизации применяют для создания возможности пайки керамики с металлом, ибо обычные металлические припои не смачивают керамику, другими словами, без предварительной металлизации пайка керамики практически невозможна. Таким образом, металлизация керамики является необходимой предварительной операцией перед пайкой с металлом, т. е. созданием какой-либо металлокерамической конструкции определенной конфигурации. Такие соединения керамики с металлом могут работать в обычных условиях и на границе вакуума с какой-либо газовой средой, при повышенном давлении или при повышенной температуре, т. е. должны быть вакуумно-плотными.

Особенно важное значение имеет надежность вакуумно-плотных спаев керамики с металлом в электровакуумной технике, использующей большое количество разнообразной по составу керамики (корундовой разных марок, стеатитовой, форстеритовой, бериллиевой и др.). Применение керамики в электровакуумных приборах позволило повысить температуру откачки, улучшить эксплуатационные свойства вакуумной аппаратуры и расширить температурный диапазон ее использования.

Основные металлы, с которыми спаивают керамику,— железо, никель, кобальт, сплав «ковар». К качеству металлического покрытия и спаю в целом предъявляют более жесткие требования, чем к серебряным токопроводящим покрытиям. Важнейший критерий качества спая керамики и металла — согласованность коэффициентов линейного расширения. Если значения таких коэффициентов металла и керамики совпадают или близки, спай называют согласованным, если не совпадают — несогласованным.

В согласованном спае при его охлаждении после пайки от 800—850°С до нормальной температуры не возникают опасные внутренние напряжения, а в несогласованных они велики и могут привести к образованию трещин, т. е. к потере вакуумной плотности спая, что недопустимо. Однако получить полностью согласованный спай не удается, так как коэффициенты расширения металла и керамики с изменением температуры изменяются неодинаково и в некотором температурном интервале всегда возникают вре́менные напряжения. Расширение металла при низких температурах менее значительно, чем керамики, а при высоких — наоборот.

Прочность и плотность спая в известной мере определяют характер напряжения. Металлокерамическая конструкция должна быть построена таким образом, чтобы керамическая деталь обязательно работала на сжатие, а не на растяжение, так как прочность керамики на сжатие в несколько раз выше, чем на растяжение. Вторым непременным условием металлизации и спайки является хорошее сцепление металла с керамикой, определяемое по прочности на отрыв.

Наиболее распространенная технология пайки включает следующие операции: нанесение и вжигание первого металлизационного покрытия; нанесение второго слоя металла для улучшения смачивания покрытия припоем; пайка металлизированной керамики с металлической арматурой.

Для создания вакуумно-плотных спаев первичную металлизацию керамики производят тугоплавкими металлами — молибденом, вольфрамом с добавкой некоторых других металлов, например Fe, Mn, Cu и др. В зависимости от применяемого металла металлизацию принято именовать по этому металлу, например «молибденовая технология», «молибденомарганцевая технология», «карбидная технология».

Технология металлизации состоит в том, что специально подготовленный молибденовый с той или иной до-

бавкой порошок определенной гранулометрии (средний размер зерен 1 мкм) наносят на поверхность керамики в виде пасты, приготовленной на органической связке — биндере (например, 100%-ный раствор коллодия). Толщина слоя молибдена не должна превышать 25—30 мкм. Нанесенный слой молибдена вжигают в электрических печах в атмосфере азота и водорода. Температура спекания молибденовой пасты на стеатитовой керамике 1150—1180°С, а высокоглиноземистой и корундовой — до 1400°С.

При вжигании молибденового порошка между керамикой и молибденом образуется прочный промежуточный слой. Состав этого промежуточного слоя зависит от исходного состава пасты и состава керамики. При металлизации молибденом и наличии добавки железа происходит частичное окисление Mo до его основных оксидов. Оксиды молибдена, соединяясь с кислыми оксидами керамики SiO_2, образуют сложное стекло, определяющее прочность и плотность спая. Металлизация по молибденовой технологии дает прочные покрытия с керамикой, содержащей кислые оксиды.

При металлизации по молибдено-марганцевой технологии (в составе пасты 10—20% Mn) во время вжигания образуются оксиды марганца, обладающие кислыми свойствами, а также оксиды молибдена кислого характера MoO_2, MoO_3, которые взаимодействуют с основными оксидами керамики (например, Al_2O_3), образуя легкоплавкие молибдаты, обеспечивающие прочное сцепление. Пасту вжигают в колпаковых или водородных электрических печах в атмосфере увлажненного водорода или смеси водорода и азота (1 : 2—3). Таким образом, выбор технологии металлизации связан с составом керамики, подлежащей металлизации.

Смачиваемость молибденового покрытия серебросодержащими припоями незначительна. Для улучшения смачиваемости на нанесенный тем или иным способом слой молибденового покрытия наносят слой никелевого покрытия. Никель способствует хорошему растеканию припоев. Никелевое покрытие толщиной 10—15 мкм наносят гальваническим путем на молибденовый слой, покрывающий керамику, с последующим вжиганием. Никелевое покрытие вжигается в водородных печах при 980°С.

Подготовленные керамические детали с двухслойным металлическим покрытием после соответствующей оправки и очистки спаивают с металлическими частями аппаратуры. Для этого используют твердые припои, главным образом серебро ($t_{пл}=961°С$) или его сплавы с более низкой температурой плавления. В качестве припоя применяют эвтектику «медь — серебро», например, следующего состава: Ag — 28,5%, Cu — 71,5%. Температура ее плавления 779°С. Металлокерамические спаи для электровакуумной аппаратуры должны выдерживать температуру не ниже 450°С без нарушения вакуумплотности, что соответствует температуре, при которой откачивают приборы. Керамику с металлом спаивают в электрических печах в атмосфере водорода и азота при 1030±10°С (при пайке серебром) или 820—830°С при пайке сплавом Ag—Cu. Многоступенчатая технология спаивания заканчивается проверкой качества спайки металла с керамикой.

Наравне с многоступенчатой технологией разработана одноступенчатая технология спайки керамики с активными металлами Ti, Zr, которая получила название «термокомпрессионная сварка». Сущность этой технологии заключается в том, что спай образуется за одну операцию без предварительной металлизации молибденом и покрытия вторым слоем никеля в результате взаимодействия между твердыми фазами. Сварка происходит под давлением до 20—30 МПа и при одновременном нагреве до 1000°С. Однако область применения термокомпрессионной сварки существенно ограничена. Получать вакуумно-плотные спаи можно только при полном согласовании коэффициентов расширения активного металла и керамики во всем диапазоне температур, начиная от температуры затвердевания припоя до комнатной. В частности, хорошие результаты дает спай титана с форстеритовой керамикой, коэффициент линейного расширения которых почти полностью совпадает и составляет $9—9{,}5\cdot10^{-6}$. В качестве припоя для спайки керамики с титаном используют эвтектический сплав с температурой плавления 779°С, чистые никель и медь, с которыми титан образует легкоплавкие эвтектики, имеющие температуру плавления 970—1000°С. Титан с керамикой паяют в колпаковых вакуумных печах, в которых поддерживают вакуум не ниже 1 сПа.

Третий вид металлизации технологически наиболее сложен, так как требования к размеру нанесенного слоя весьма жестки. Толщина слоя около 1 мкм, а иногда и меньше, а ширина слоя иногда не превышает 1 мкм. Нанесение таких тонких пленок с точным соблюдением за-

данных размеров осуществляют путем нанесения на поверхность изделия в вакууме атомов металла путем их конденсации. Применяют также методы плазменного и дугового напыления в специальных установках предварительно обожженной керамики. Тонкопленочная металлизация требует весьма высокой степени чистоты поверхности изделия, абсолютной очистки от адсорбированных паров воды и других веществ, подогрева подложек до 250—400°С. Тонкопленочные покрытия наносят без вжигания, а связь керамики с напыленным металлом носит адгезионный характер.

При диффузионной сварке с использованием титана в качестве активного металла, так же как и при многоступенчатой технологии, образуется переходный слой между титаном и керамикой. Образование этого плотного и прочного слоя обусловлено тем, что титан окисляется до оксида, который вступает во взаимодействие с оксидами, находящимися в керамике. В результате возникает многокомпонентная стекловидная фаза, которая и представляет собой переходный слой.

§ 10. Механическая обработка

Механическая обработка керамики — это трудоемкий и сложный процесс, цель которого — получение изделий с высокой степенью точности. В некоторых случаях изделию необходима механическая обработка, например перед металлизацией тонким слоем. Некоторые изделия, такие как корундовые подложки для интегральных тонкопленочных схем, микроплаты для этажерочных модулей, некоторые керамические конденсаторы, подшипники скольжения и многие детали вакуумных приборов, требуют дополнительной механической обработки, так как обычными технологическими методами изготовить изделие высокой точности не представляется возможным. В некоторых случаях возникает необходимость придания изделию профильной формы с прецезионным соблюдением всех радиусов закругления, а также со сверлением отверстий. В отдельных случаях отклонение от заданного размера не должно превышать долей микрометра. Состояние поверхности изделия оценивается по ее точности и чистоте. Установлено 11 классов точности (ГОСТ 10336—80), которые характеризуют соответствие заданным размерам изделий, причем меньшему по порядку классу соответствует более точная обработка. Состояние

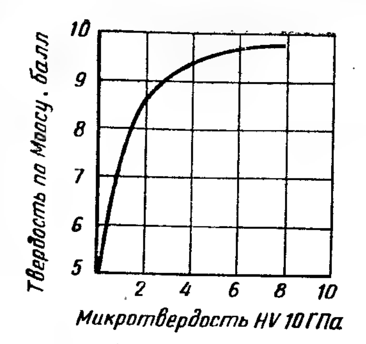


Рис. 26. Корреляция между микротвердостью и твердостью по Моосу

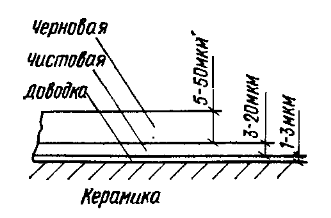


Рис. 27. Стадии механической обработки керамики

поверхности (шероховатость) оценивается по ГОСТ 2789—73. Установлено 14 классов чистоты поверхности. Состояние поверхности определяется по ее профилограмме, на которой отражаются неровности, выступы, впадины (поры), трещины.

Механическая обработка керамики может производиться различными способами: резанием, шлифованием, ультразвуковой обработкой. Наиболее распространенный вид обработки — шлифование: плоское, круглое, торцовое, внутреннее и т. д. Для шлифования керамики можно использовать различные абразивные материалы, такие как естественный и искуственный корунды, карбид кремния, карбид бора. Однако в настоящее время преимущественно используют (как более эффективный) искусственный алмаз, в некоторых случаях — кубический нитрид бора (боразон, эльбор). Механическая обработка, особенно шлифование, зависит от свойств керамики, таких как твердость, хрупкость, прочность, пористость, состояние поверхности, термостойкость, и от свойств абразивного материала и инструмента. Она также зависит от скорости съема керамики, прижимающего усилия, охлаждения шлифуемого изделия и других условий обработки.

Важнейшее свойство керамики, определяющее ее податливость механической обработке, — твердость. Существует несколько методов оценки твердости. Наиболее принятые методы — это минералогическая шкала Мооса и микротвердость. Керамические материалы имеют твердость по Моосу 6—9,5. Корреляция между твердостью по Моосу и микротвердостью дана на рис. 26. Керамику,

твердость которой по Моосу меньше (8 микротвердость 150 МПа), с точки зрения механической обработки условно относят к мягкой, а больше 8 (микротвердость больше 150 МПа) — к твердой.

Важное свойство керамики — ее хрупкость, которую принято определять как отношение сопротивления сдвигу $\sigma_{сдв}$ к сопротивлению на разрыв $\sigma_{раз}$ по формуле

$$\chi = \sigma_{сдв}/\sigma_{раз},$$

где χ — критерий хрупкости.

Керамика, у которой $\chi > 1$*, считается хрупкой. При шлифовании хрупкость, как мы увидим дальше, является полезным свойством, и с увеличением хрупкости условия шлифования улучшаются. Механическая прочность керамики, как свойство в известной степени отражающее плотность, микро- и макроструктуру, распределение фаз, степень кристаллизации, распределение пор, существенно влияет на процесс шлифования. Пористость керамики ухудшает состояние ее поверхности и снижает класс чистоты. Термическая стойкость керамики должна быть такова, чтобы при ее разогреве в процессе шлифования она не разрушалась.

Механическую обработку керамики путем шлифования выполняют в три стадии: черновая, чистовая и доводочная (рис. 27). Эти стадии отличаются количеством сошлифованной керамики и состоянием ее поверхности (табл. 9). На первой стадии сошлифовывается до 80% подлежащего удалению материала, причем обработка ведется на повышенных скоростях крупнозернистым инструментом, в результате чего на поверхности остаются глубокие риски и сколы. Припуск в размере детали может составлять 0,3—0,5 мм, бывает одно- и двусторонним и зависит от размеров детали. На второй стадии шлифования объем сошлифованного материала уменьшается, шероховатость поверхности также уменьшается, так как вторая стадия обработки ведется абразивным инструментом с более мелким зерном. Наконец, третья стадия — доводка до номинального размера — обычно производится шлифовальными алмазными порошками (пастами) нужной зернистости. Стадию доводки отождествляют с полировкой, при которой достигается класс точности 1—3.

В процессе шлифования разрушается и изнашивается как керамика, так и абразивный инструмент. Разрушение происходит путем излома кристаллов, составляющих керамику, истирание — кристаллической и стекловидной фаз керамики и, как следствие, выкрашивание отдельных зерен. Зерна абразива также подвержены откалыванию и истиранию. С увеличением твердости и прочности абразива его износ уменьшается. Наибольшей абразивной способностью обладает природный алмаз. Для механической обработки керамики (в основном корундовой) широко применяют синтетический алмаз (АС). В табл. 10 приведены некоторые свойства наиболее распространенных абразивных материалов.

* Хрупкость можно также определять на приборе Роквелла по вдавливанию алмазного конуса.

Таблица 9. **Стадии алмазного шлифования керамики**

Стадия	Припуск, мкм	Допускаемые отклонения размеров, мкм	Шероховатость поверхности по ГОСТ 2789—73	Скорость съема керамики, мкм/мин
Черновая	300	±(5—50)	7—8	100
Чистовая	50—100	±(3—20)	9—10	10
Доводка	3—10	±(1—3)	11—14	0,5—10

На разных стадиях шлифования характер разрушения поверхности керамики различен. Так, при черновом алмазном шлифовании преобладает хрупкое разрушение. Наблюдаются два вида такого разрушения: первый — это раскалывание в результате прижимающего усилия абразивного инструмента, второй — это отрыв (выкрашивание) отдельных кристаллов (зерен) от связующей фазы под действием тангенциальных сил, возникающих при относительном передвижении керамики и абразива. Под действием этих сил происходит частичное истирание алмаза и возможен скол или затупление его углов или граней. После черновой обработки на поверхности остаются дефекты (царапины, сколы), число которых зависит от размера, формы и свойств алмазного зерна.

На стадии чистого шлифования применяют абразивный инструмент меньшей зернистости, в результате чего уменьшается хрупкое разрушение и начинают преобладать истирающее действие и пластичная деформация. Поверхность керамики выравнивается и становится пригодной для металлизации. Однако съем материала при этом снижается. Стадию доводки выполняют обычно алмазными шлифовальными пастами тонкой зернистости (см. табл. 11) в основном с истирающим действием. Поверхность керамики доводят до класса точности 1—4.

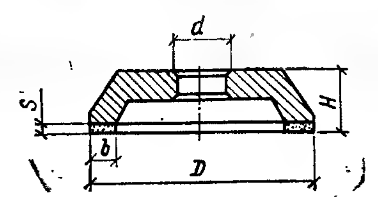


Рис. 28. Шлифовальный (алмазный чашечный) круг АЧК

Для шлифования керамики применяют широкий ассортимент инструмента иа синтетических алмазах, производство которых разработано и организовано в нашей стране.

Промышленность выпускает несколько марок синтетического алмаза. Для механической обработки керамики преимущественное значение имеют алмазы марки АСО — алмаз синтетический обычный, АСР — алмаз синтетический повышенной прочности, АСВ — алмаз синтетический высокой прочности. Этн марки алмазов отличаются не только своей твердостью. На их шлифующую способность влияют форма (габитус) и размер зерен, их строение. На основе алмазных порошков изготовляют разнообразный шлифовальный инструмент, свойства которого регламентированы ГОСТ 16167—80, ГОСТ 16171—81 и др. По этим ГОСТам алмазный шлифовальный инструмент характеризуется формой и размерами, маркой алмаза, зернистостью, связкой, концентрацией, массовой долей алмазов в инструменте (карат). Один из наиболее распространенных инструментов — АЧК — алмазный чашечный круг (рис. 28).

Алмазное зерно в алмазоносном слое закрепляется специальной связкой. Связка может быть металлнческой, органической или керамической. Связке в абразивном инструменте отводится важная роль: она должна в определенной степени удерживать зерна, допуская их выкрашивание, быть теплопроводной и термостойкой, иметь определенную пористость, обеспечивающую размещение сошлифованной керамики. Для шлифования керамики применяют преимущественно металлические и органические (бакелитовые) связки при концентрации алмаза 100%. Концентрация алмаза в инструменте выражается в процентах и обычно составляет 50, 75, 100, 150%. За 100%-ную концентрацию принимают содержание 0,88 г алмаза, или 4,4 карата (1 карат=0,2 г) в 1 см³ алмазоносного слоя, что составляет примерно 25% объема. Каждый круг имеет маркировку. Например, алмазный круг АЧК наружным диаметром 80 мм, диаметром отверстия 2 мм, шириной алмазоносного слоя 3 мм, толщи-

Таблица 10. **Некоторые физические и механические свойства абразивных материалов**

Абразивный материал	Плотность, г/см³	Твердость по Моосу	Микротвердость $H\cdot10^3$, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
Алмаз природный	3,01—3,56	10	100	210—490
Алмаз синтетический	3,48—3,54	10	100	300
Эльбор (BN)	3,45—3,54	10—9,8	73—100	—
Карбид кремния	3,16—3,39	9,2	35	155
Электрокорунд	3,93—4	9—9,1	20—24	80—90

Продолжение табл. 10

Абразивный материал	Модуль упругости $E\cdot10^8$, МПа	Теплопроводность, Вт/мк	Коэффициент линейного расширения, $10^{-6}\cdot°C^{-1}$	Термостойкость, °С	Абразивная способность
Алмаз природный	900	146	0,9—1,45	700—900	1
Алмаз синтетический	750—1000	—	—	700—900	0,75—0,77
Эльбор (BN)	—	—	2,1—2,3	1400—1800	0,58—0,64
Карбид кремния	365	8,4	5—7	1200—1300	0,25—0,45
Электрокорунд	30—52	31	7,5—8	1500—1700	0,14—0,16

ной 3 мм и полной высотой круга 26,5 мм имеет маркировку АСВ 80/63 МI-100, где АСВ — марка алмаза, 80/63 — зернистость алмаза, МI — связка металлическая, 100 — концентрация алмаза.

Как указывалось, для чистовой обработки или доводки применяют алмазные микропорошки (табл. 11). Из микропорошков нзготовляют как алмазные инструменты, так и пасты и суспензии. Микропорошки должны быть предельно однородны по зернистости, в связи с чем ГОСТ 9206—80 регламентируется в них содержание крупной, основной и мелкой фракций.

Таблица 11. Зернистость и зерновой состав алмазных микропорошков

Обозначение зернистости	Содержание фракции по числу зерен		
	крупной (не более 5%)	основной (не менее 65%)	мелкой (не более 30%)
	Размер зерен, мкм		
60/40	80—60	60—40	40—20
40/28	60—40	40—28	28—14
28/20	40—28	28—20	20—10
20/14	28—20	20—14	14—7
14/10	20—14	14—10	10—5
10/7	14—10	10—7	7—3
7/5	10—7	7—5	5—2
5/3	7—5	5—3	3—1
3/2	5—3	3—2	2 и мельче
2/1	3—2	2—1	1 и мельче
1/0	2—1	От 1 и мельче (не менее 95%)	—

При шлифовании керамики вследствие трения происходит разогрев керамики и шлифовального инструмента. Поэтому требуется постоянный отвод теплоты, который достигается охлаждением трущихся частей водным раствором кальцинированной соды (2—5%). Одновременно охлаждающая жидкость способствует вымыванию сошлифованной керамики и осколков алмаза и связки из инструмента во избежание его «засаливания», т. е. засорения и, как следствие, снижения шлифующей способности. Керамические изделия шлифуют на шлифовальных станках, конструкции которых приспособлены к определенному виду шлифования.

По форме поверхности различают плоское и круглое шлифование, по месту шлифования — внешнее, внутреннее, торцовое. Шлифование производят с прижимающим усилием (давлением) или без него. При шлифовании происходит взаимное перемещение алмазного инструмента и шлифуемой керамической детали. За каждый цикл передвижения происходит сошлифовка некоторого слоя керамики. Этот слой, нормальный к действию абразива, называют глубиной резания. Глубина резания зависит от твердости керамики, зернистости алмаза (абразива), прижимающего усилия, скорости резания. Таким образом, для каждого вида керамики характерен свой оптимальный режим резания, который можно найти в специальной литературе.

Скорость вращения шлифовального станка обычно составляет 25—80 м/с, скорость вращения стола, на котором закреплено изделие, 0,5—3 м/с. Прижимающее давление при черновой обработке 0,5—2,5 МПа, а при чистовой снижается до 0,4—1,5 МПа. Глубина резания для различных видов керамики при черновой обработке 0,1—0,3 мм, а при чистовой — 0,005—0,025 мм.

Таким образом, механическая обработка керамических изделий путем шлифования — сложный процесс, зависящий от свойств керамики, свойств шлифовального инструмента, параметров шлифования и других факторов. Более подробные сведения об этом процессе изложены в литературе, посвященной механической обработке керамики.

В последние годы все большее применение получает механическая обработка керамики ультразвуком. Такая обработка основана на частичном и последовательном отрыве частиц керамики под влиянием колеблющихся с ультразвуковой частотой частиц абразива, генерируемых соответствующим инструментом. Абразив в виде суспензии подается в место контакта рабочего инструмента с обрабатываемой керамикой. Ультразвуковая обработка позволяет обрабатывать поверхность, делать отверстия различного профиля. В некоторых случаях возникает необходимость резки керамики. Эта операция успешно производится с помощью алмазных кругов.

ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КЕРАМИКИ И ИХ СВОЙСТВА

Технологический процесс производства конкретного вида изделий технической керамики строят в расчете на достижение максимально высоких значений основных заданных свойств этого вида изделий. Технология производства одноименных по составу материалов, но предназначенных для различных условий эксплуатации может существенно отличаться. Это отличие заключается в степени химической чистоты исходных материалов, их термической истории, тонкости помола и допустимого при этом засорения, во введении различных по своему действию добавок, в методах формования, в температурных и газовых режимах при обжиге и целом ряде других не менее важных этапах технологии.

Поэтому при построении технологического процесса

4 Зак. 350

производства тех или иных изделий надо учитывать влияние отдельных технологических факторов иа формирование окончательных свойств изделий. Построение технологического процесса и выбор метода оформления изделий также связаны с формой, размером и классом точности изготавливаемого изделия.

§ 1. Высокоогнеупорные оксиды

К высокоогнеупорным оксидам относятся такие, которые имеют температуру плавления выше 1770°С. Изделия технической керамики, изготовляемые из чистых высокоогнеупорных оксидов, объединяет в один класс их высокая температура плавления и подобие технологических методов производства изделий на их основе. Высокая температура плавления определяет многие области применения этих материалов. Однако оксидная керамика находит широкое применение не только благодаря высокой огнеупорности. В ряде случаев изделия из чистых оксидов используют в условиях нормальных или умеренно высоких температур, так как некоторые из них обладают очень высокой механической прочностью, другие — хорошими электрофизическими свойствами, третьи — исключительно большой теплопроводностью, а часть из них сочетает в себе ряд положительных свойств. Несмотря на подобие некоторых свойств, каждый из огнеупорных оксидов имеет свои индивидуальные особенности, которые определяют области применения и оказывают влияние на технологию их производства.

Керамика из оксида алюминия — корундовая керамика

Керамику, состоящую в основном из оксида алюминия, принято называть корундовой керамикой в соответствии с названием природного минерала корунда, представляющего собой чистый оксид алюминия $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Так как искусственно изготовленная техническая корундовая керамика содержит не только Al_2O_3, а в ряде случаев — некоторые введенные добавки и сопутствующие сырью примеси, то условно принято называть корундовой керамикой такую, которая содержит 95% и более Al_2O_3 и основной кристаллической фазой которой является корунд.

В нашей стране корундовую керамику, предназначенную для различных областей техники, называют поразному: алюмооксид, корундиз, синоксаль, миналунд, стоал, 22ХС (ВК-94-1), микролит, М-7, поликор (КВ-100-1) и др. Все эти виды корундовой керамики отличаются типом и количеством вводимой добавки, некоторым различием в технологии изготовления и, как следствие, свойствами.

Исходные материалы. В качестве исходных материалов для производства корундовой керамики применяют главным образом безводные формы оксида алюминия, выпускаемые промышленностью в виде технического глинозема и белого электроплавленого корунда. Безводный оксид алюминия Al_2O_3 имеет несколько кристаллических модификаций. Безусловно установлены α-, β- и γ-модификации глинозема, причем α-и $\gamma\text{-}Al_2O_3$ представляют собой чистый оксид алюминия. В табл. 12 приведены основные свойства кристаллических форм безводного оксида Al_2O_3.

В природных условиях встречаются только α-форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. $\alpha\text{-}Al_2O_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к оптически одноосным двупреломляющим веществам. Оптический знак — минус. Двупреломление слабое, и $N_o - N_e = 0{,}008$. Спайность у кристаллов отсутствует. Твердость корунда по шкале Мооса—9, по шкале Роквелла — около 90. Плотность корунда в зависимости от наличия в нем примесей колеблется от 3,98 до 4,01 г/см³. Температура плавления $\alpha\text{-}Al_2O_3$ составляет 2050°С, температура кипения 2707±6°С. Теплота испарения корунда 484 кДж/моль, теплота образования оксида алю-

Таблица 12. **Свойства кристаллических форм Al_2O_3**

Форма Al_2O_3	Система кристаллов	Оптические свойства		Плотность, г/см³
		N_o	N_e	
α	Тригональная	1,765	1,757	3,99
β	Гексагональная	1,66—1,68	1,63—1,65	2,31
γ	Кубическая	1,73	—	3,65*

* Для хорошо выкристаллизовавшегося $\gamma\text{-}Al_2O_3$ обычно составляет 3,47—3,5.

4* Зак. 350

миния 1,7 МДж/моль. Теплоемкость корунда при 20°С — 0,93, при 800°С — 1,1, при 1400°С — 1,2 кДж/моль. Энергия решетки 15,4 МДж/моль.

Второй кристаллической модификацией глинозема является его γ-форма. В природе она не обнаружена и образуется при термической обработке гидратов оксида алюминия, бемита ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) и гидраргиллита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). При нагревании γ-Al_2O_3 переходит необратимо в α-форму. Переход этот совершается довольно медленно начиная с 1100—1200°С и полностью завершается при 1450°С. При переходе γ-Al_2O_3 в α-форму выделяется 32,8 кДж/моль. Переход из γ-в α-форму сопровождается объемным сжатием на 14,3%, что имеет весьма важное значение. α-Al_2O_3 кристаллизуется в кубической сингонии (типа шпинели).

Третья кристаллическая форма оксида алюминия — β-глинозем, по существу не есть чистая модификационная форма глинозема, а представляет собой условное обозначение группы алюминатов, отличающихся весьма высоким содержанием окиси алюминия. Химический состав этих соединений может быть в общем виде представлен формулами $MeO \cdot 6Al_2O_3$ и $Me_2O \cdot 11H_2O$, где MeO могут быть CaO, BaO, SrO и др., а Me_2O—Na_2O, K_2O, Li_2O и др. Содержание щелочных и щелочно-земельных оксидов может составлять до 8—10%. Возможно взаимное замещение Na_2O в β-глиноземе оксидами щелочных и щелочно-земельиых металлов. При нагревании до 1600—1700°С β-глинозем разлагается на α-Al_2O_3 с выделением соответствующего оксида в газообразном состоянии. Показатель преломления различных форм β-глинозема, кристаллизующегося в гексагональной системе, колеблется в следующих пределах: $N_o = 1{,}665$—1,680; $N_e = 1{,}63$—1,65; $N_0 - N_e = 0{,}025$—0,045. Оптический знак — минус. Присутствие β-глинозема в обожженном корундовом материале снижает механическую прочность и особенно его электрофизические свойства и поэтому является нежелательным.

Технический глинозем (смесь α, β и γ модификаций, Al_2O_3) — один из основных видов сырья для производства корундовой и других видов высокоглиноземистой керамики. Сырьем для получения глинозема служат главным образом породы, содержащие естественные гидраты оксида алюминия, среди которых наибольшее значение имеет боксит, представляющий собой сочетание всех трех видов гидратов в переменном количестве при преимущественном содержании гидраргиллита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) и бемита ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Метод получения технического глинозема (метод Байера) основан на разложении исходного глиноземистого сырья раствором едкой щелочи с образованием алюмината натрия, который переходит в раствор, в то время как сопутствующие бокситу примеси (SiO_2, Fe_2O_3 и др.) остаются в нерастворенном остатке. Раствор алюмината очищают от примесей, после чего путем соответствующей обработки выделяют чистый гидрооксид алюминия. Последний прокаливают во вращающихся печах при 1150—1200°С, в результате чего образуется однородный белый сыпучий порошок, который и называют техническим глиноземом, а в керамической технологии — сырым или необожженным глиноземом.

Зерна технического глинозема имеют своеобразную структуру. Это не монолитные беспористые кристаллы, а своеобразные скопления мельчайших кристалликов α- и γ-Al_2O_3 размером менее 0,1 мкм, образующие шарообразную форму, так называемую сферолитную структуру. Такая пористая структура сферолитов (истинная пористость около 50%) оказывает влияние на технологию производства изделий, в первую очередь на помол и спекание. При преобладающем размере сферолитов 40—70 мкм технический глинозем содержит более крупные зерна (до 100—120 мкм), а также более мелкие (несколько мкм).

В процессе производства изделий технический глинозем дополнительно обжигают при более высоких температурах для перевода его в α-форму. Гранулометрический состав глинозема при этом изменяется. Вследствие происходящей усадки α-Al_2O_3 и частичного спекания количество мелких фракций, как правило, растет. Со степенью обжига технического глинозема связана его насыпная масса. Насыпная масса необожженного глинозема 0,85, обожженного дополнительно при 1500°С—1,1—1,2, при 1750°С—1,5—1,6 г/см³.

Химический и минералогический составы технического глинозема, выпускаемого промышленностью, регламентированы ГОСТ 6912—74. В зависимости от степени чистоты устанавливают стоимость глинозема. По этому ГОСТу устанавливается 11 марок глинозема, отличающихся степенью чистоты и минералогическим составом (табл. 13).

Таблица 13. Обозначение марок глинозема по ГОСТ 6912—74

Марка	Область преимущественного применения
$Г_{00}$, $Г_0$	Производство первичного алюминия электролитическим методом и специальных видов керамики
$Г_1$, $Г_2$, $Г_3$, $Г_4$	Производство первичного алюминия электролитическим методом
ГЭБ	Производство белого электрокорунда
ГН-1, ГН-2	Специальные виды электрокерамики
ГК	Производство электроизоляторных изделий и специальных видов керамики
ГКК	Катализаторы при производстве каучука

Примечание. Буквы обозначают: Г — глинозем; ЭБ — электрокорунд белый; Н — низкощелочной; К — керамический; КК — катализаторы для производства каучука, а цифры в индексах — сорт глинозема.

Содержание оксида алюминия определяется как разность между 100%-ным и суммарным содержанием указанных в табл. 14 примесей и должно быть не менее 98 %.

Таблица 14. Технические требования к глинозему по ГОСТ 6912—74

Марка	Содержание примеси, %, не более					п.п.п., %, не более	Содержание α-Al_2O_3, %, не менее
	диоксида кремния SiO_2	оксида железа Fe_2O_3	$TiO_2+V_2O_5+Cr_2O_3+MnO$	SnO_2	сумма Na_2O+K_2O в пересчете на Na_2O		
$Г_{00}$	0,02	0,03	0,01	0,01	0,4	0,8	30
$Г_0$	0,03	0,05	0,02	0,02	0,5	1,0	25
$Г_1$	0,05	0,05	0,03	0,03	0,5	0,9	30
$Г_2$	0,08	0,03	0,03	0,02	0,5	0,9	30
$Г_3$	0,10	0,05	0,03	0,02	0,5	0,9	30
$Г_4$	0,20	0,08	—	—	0,6	1,1	25
ГЭБ	0,08	0,02	—	—	0,3	0,4	70
ГН-1	0,10	0,04	—	—	0,1	0,2	95
ГН-2	0,10	0,04	—	—	0,2	0,2	93
ГК	0,15	0,06	—	—	0,3	0,2	85—95
ГКК	0,05	0,04	—	—	0,4	1,5	Не более 25

Электрокорунд. Промышленность выпускает два основных вида электрокорунда — белый и так называемый нормальный. Белый электрокорунд (или, как его иногда неточно называют в специальной литературе, корракс или алунд в соответствии с американскими фирменными названиями) получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема, а нормальный (или, как его называют, черный) — путем электроплавки боксита. Содержание Al_2O_3 в белом электрокорунде составляет 98% и более, а в нормальном в связи с тем, что в бокситах содержится много примесей, особенно SiO_2 и Fe_2O_3, — от 91 до 95 %. В производстве корундовой технической керамики применяют только белый электрокорунд. По минералогическому составу электрокорунд представляет собой α-Al_2O_3. Как примесь в электрокорунде встречается небольшое количество щелочного β-глинозема, содержание которого зависит от чистоты исходного материала, подвергающегося плавке.

Другие виды сырья. Кроме технического глинозема и белого электрокорунда для производства некоторых видов технической керамики применяют оксид алюминия, полученный термическим разложением некоторых солей алюминия, например азотнокислого (ГОСТ 3757—75), алюмоаммиачных квасцов (ГОСТ 4238—77) различной степени чистоты. Оксид алюминия, полученный при разложении солей, является высокодисперсным порошком γ-Al_2O_3 (при прокаливании до 1200°С) и обладает большой химической активностью.

Технология изготовления. Изделия из оксида алюминия можно изготовлять разнообразными методами. Выбор метода зависит главным образом от формы и размеров изделия, а также от тех свойств, которые необходимо придать изделию. Применение корундовой керамики очень разнообразно, и в каждом отдельном случае стремятся максимально улучшить требуемое свойство. Например, если требуется высокая химическая чистота изделия (тигли для плавки чистых металлов), то стараются избежать введения добавок, способных засорить плавку. В вакуумно-плотную электроизоляционную керамику вводят добавку, которая бы одновременно не снижала диэлектрические свойства, способствовала формированию вакуумно-плотного тела изделия и улучшала способность к спайке с металлом. Исходя из этих условий последовательность проведения некоторых технологических опе-

раций при производстве корундовых изделий и их существо могут различаться.

Корундовые изделия можно изготовлять как из технического глинозема, так и из белого электроплавленого корунда. При массовом выпуске изделий наиболее часто применяют: 1) литье из водных суспензий; 2) литье под давлением из пластифицированного парафином шликера; 3) прессованние порошкообразных масс в разных вариантах. Независимо от того, какой метод изготовления изделий будет применен, технический глинозем предварительно обжигают, очищают от примесей (при изготовлении некоторых изделий) и тонко измельчают. Однако последовательность этих операций может меняться. Глинозем марок ГН-1 и ГН-2, если он соответствует стандартам, можно применять без предварительного обжига.

Предварительный обжиг технического глинозема, как правило, проводят до его помола. Такой обжиг преследует цель: а) перевести γ-форму Al_2O_3 в устойчивую α-форму, что приводит к снижению усадки изделий при обжиге с 22 до 14% линейных, или с 53 до 37% объемных. Этот переход сопровождается объемной усадкой, составляющей 14,3%; б) осуществить кристаллизацию мельчайших монокристаллов α-Al_2O_3, находящихся в техническом глиноземе, в пределах желательных и возможных размеров; в) облегчить измельчение глинозема ввиду повышения хрупкости сферолитов после обжига.

Технический глинозем, как уже указывалось, представляет собой конгломерат мельчайших, не различимых под микроскопом кристалликов γ- и α-Al_2O_3, объединенных в сферолиты. При 1400—1450°C γ-Al_2O_3 почти полностью переходит в α-форму, образуя мельчайшие кристаллики корунда. При обжиге до 1450°C наблюдается рост зерен α-Al_2O_3 примерно до 1 мкм. При дальнейшем повышении температуры обжига до 1700—1800°C кристаллы α-Al_2O_3 продолжают расти и достигают размера 5—10 мкм. С повышением температуры обжига глинозема до 1750°C увеличивается его плотность почти до теоретического значения. По мере совершенствования решетки кристаллов α-Al_2O_3 поверхностная энергия их уменьшается, а химическая активность снижается. В практике заводов для улучшения модификационного перехода Al_2O_3, а также для облегчения удаления Na_2O вводят до 1% борного ангидрида.

При помоле глинозема в шаровых мельницах их футеруют корундовой клепкой или резиной (гуммированные мельницы). Засорение молотого глинозема в таких мельницах практически не происходит. Широкое применение в производстве корундовых изделий высокой чистоты (Al_2O_3 — не менее 99,5%) получил помол глинозема в стальных мельницах мелкими металлическими шарами. При помоле в таких мельницах сопутствующим является намол железа (до 2—3% массы загрузки). Для очистки глинозема требуется специальная химическая обработка, которая состоит в растворении Fe или образовавшегося $Fe(OH)_3$ соляной кислотой и многократной отмывке $FeCl_3$. Одновременно с $FeCl_3$ отмывают примесь Na_2O (до 0,5%), всегда содержащуюся в глиноземе.

Наибольшее распространение получил мокрый помол глинозема, так как он по сравнению с сухим для тонкого помола более эффективен.

При помоле глинозема в шаровой мельнице металлическими шарами в первый период (2—3 ч) резко уменьшается количество наиболее крупных образований и соответственно возрастает количество средних фракций (5—10 мкм). Во второй период начинается разрушение средних фракций и медленное нарастание количества мелких фракций, соответствующих по размеру элементарным кристалликам корунда. Таким образом, при помоле глинозема основным видом разрушения является истирание. Поэтому наиболее интенсивно этот процесс происходит при применении мелких металлических шаров, обладающих большей поверхностью, чем крупные, при их одинаковой общей массе. Более интенсивному измельчению глинозема способствует увеличение количества шаров по отношению к весу глинозема. Длительность помола увеличивается при избыточном содержании воды и при ее недостатке, т. е. при загустевании суспензии.

Помол или в некоторых случаях домол плавленого белого электрокорунда крупной зернистости требует значительно большего времени, чем помол глинозема. При помоле электроплавленого корунда необходимы значительные дробящие усилия, которые могут быть достигнуты заменой части легких шаров более тяжелыми и крупными.

Технический глинозем, а также плавленый электрокорунд может быть измельчен до высокой степени дисперсности (1—2 мкм) в вибрационных мельницах.

Технология производства корундовых изделий ме-

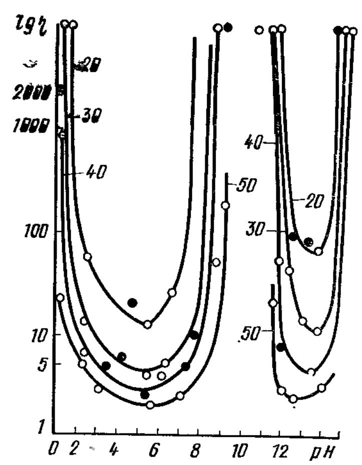


Рис. 29. Зависимость вязкости шликера из глинозема от его рН и влажности (цифры на кривых — влажность шликера, %)

тодом литья из глиноземистых шликеров состоит из следующих основных операций: предварительный обжиг глинозема; тонкий мокрый помол глинозема в металлических мельницах; очистка глинозема от намола железа; подготовка литейного шликера; вакуумирование шликера; отливка изделий в пористые формы; оправка изделий; их сушка; обжиг.

Свойства литейного шликера из глинозема зависят главным образом от температуры предварительного обжига глинозема, его дисперсности, влажности и рН шликера. Минимальная вязкость глиноземистого шликера соответствует в кислой среде рН=2—5,5 а в щелочной среде рН=11,5—13,5 в зависимости от степени обжига глинозема. В интервале минимальной вязкости пептизация агрегатов частиц достигает максимума, что сопровождается максимальным разжижением шликера. Плотность и механическая прочность отливок из такого шликера наиболее велики. Скорость набора стенок отливок снижается.

В области значений, близких к нейтральной среде, вязкость суспензий настолько велика, что шликер загустевает и литье практически становится невозможным (рис. 29). Резкое изменение вязкости и других свойств шликера в зависимости от рН — результат влияния оксихлорида алюминия ($Al_2O_3 \cdot H$)Cl, являющегося стабилизатором глиноземистых суспензий. В зависимости от количества добавленной HCl, а следовательно, соответствующего изменения рН двойной электрический слой на поверхности частиц Al_2O_3 меняет свои размеры. При некотором критическом значении рН двойной электрический слой сжимается и суспензия коагулирует. Разжижение шликера в щелочной среде обусловлено образованием нового потенциалообразующего слоя из ионов Al^{+3} и OH^-. Начиная с некоторого значения рН

вязкость шликера быстро возрастает почти до полной потери текучести.

Свойства литейных шликеров из глинозема, предварительно обожженного при различной температуре, несколько отличны. С увеличением температуры предварительного обжига глинозема его химическая активность снижается. В результате уменьшения адсорбционной способности толщина гидратной оболочки кристаллов α-Al_2O_3 уменьшается, что в конечном итоге приводит к снижению необходимой линейной влажности, увеличению плотности отливок и сокращению скорости набора стенки отливки, т. е. улучшению всех литейных свойств. Так, например, плотность отливки из шликеров одинаковой вязкости и кислотности, которые были приготовлены из глинозема, обожженного при 1600°С, составляет 2,4—2,42 г/см³, а из глинозема, обожженного при 1450°С, — только 2,3 г/см³.

В зависимости от температуры предварительного обжига глинозема меняется и скорость набора стенки. При влажности кислого шликера 30% она составляет для глинозема, обожженного при 1600°С, 1,7 мм/мин, а для глинозема, обожженного при 1450°С, — 1,3 мм/мин. Оптимальная литейная влажность глиноземистых шликеров составляет 30—35%, что соответствует плотности шликера 1,8—2,2 г/см³. Для отливки толстостенных изделий рекомендуется применять более густые шликеры плотностью 2,1—2,2 г/см³, а тонкостенных (1—2 мм) — более жидкие плотностью 1,8—1,9 г/см³.

Приготовление литейного шликера по существу является завершением процесса отмывки глинозема от хлоридов железа. При этом рН суспензии, полностью отмытой от хлоридов, путем 8—10 последовательных декантаций доводят до нужного значения, в случае необходимости добавляя соляную кислоту. Перед литьем приготовленный шликер вакуумируют при остаточном давлении 2—2,5 кПа. Для улучшения вакуумирования суспензию перемешивают.

Изделия из глиноземистого шликера отливают в формы как сливным, так и наливным способом. Размер форм рассчитывают на 16% общей усадки для изделий, отлитых из глинозема, обожженного при 1450°С, и 14,5% — обожженного при 1600°С. Усадка отлитых изделий в форме по мере их высыхания составляет 1—1,5%. Для упрочнения отливок рекомендуется вводить в шликер до 5% водорастворимой мочевиноформаль-

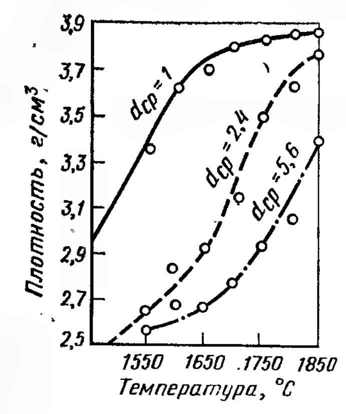
дегидной смолы или других клеящих добавок. После подсушки в естественных условиях и оправки изделия обжигают при 1700—1710°С, а при введении в глинозем добавки 1—2% TiO_2 — при 1600°С.

Спекание и обжиг корунда. Спекание и рекристаллизация корунда зависят от темпертуры и длительности обжига; дисперсности корунда; кристаллохимического состояния; начальной плотности сырца; наличия загрязняющих или специально вводимых примесей; газовой среды при обжиге.

Температура спекания α-Al_2O_3 из оксида технической чистоты (Al_2O_3—99—99,5%) и дисперсности 1—2 мкм без введения добавок составляет 1700—1750°С. При этой температуре достигается плотность 3,75—3,85 г/см³ или относительная плотность. 0.94—0,96. Дальнейшее увеличение температуры до 1800—1850°С в воздушной среде и длительная выдержка практически не приводят к дополнительному уплотнению. Пористость спеченного корунда в основном закрытая, внутрикристаллическая, форма пор округлая.

Дисперсность корунда оказывает решающее влияние не только на температуру его спекания, но и вообще на возможность такого спекания. С повышением дисперсности корунда увеличиваются его суммарная поверхностная энергия и контактная площадь соприкосновения зерен, возрастает дефектность строения, что создает более благоприятные условия спекания. Следует считать, что максимальный размер зерен Al_2O_3, способных к активному твердофазовому спеканию, не должен превышать 3—5 мкм. Рис. 30 иллюстрирует экспериментальные данные спекаемости корунда различной дисперсности, из которых видно, что только при дисперсности 1 мкм поверхностной энергии зерен корунда, достаточной для уплотнения при температуре обжига 1700°С до 3,8—3,85 г/см³. Для подобного уплотнения при дисперсности 2 мкм требуется температура 1750—1800°С, а при дисперности около 5 мкм даже при 1850°С плотность составляет всего 0,82—0,84 теоретической.

Кристаллохимическое состояние корунда, определяемое степенью совершенства кристаллической решетки, также оказывает влияние на температуру обжига и степень спекания. Электроплавленый корунд, кристаллическая решетка которого наиболее совершенна, при одинаковой дисперсности с техническим глиноземом спекается хуже и при более высоких температурах.



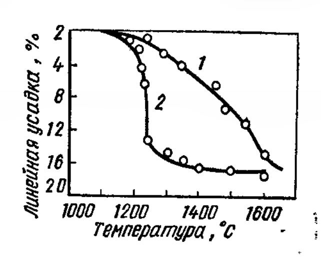


Рис. 31. Спекание корунда

1 — из чистого глинозема; 2 — из глинозема с добавкой 2% TiO_2

Рис. 30. Спекание корунда в зависимости от дисперсности исходного глинозема ($d_{ср}$, мкм)

Примеси в исходном сырье — техническом глиноземе или электроплавленом корунде — составляют обычно 0,5—1%. Такое количество примесей не вызывает образования заметного количества жидкой фазы, и корунд спекается в твердой фазе путем диффузии. Однако если в корундовую массу умышленно ввести некоторые вещества в виде оксидов или солей, называемых обычно минерализаторами, то температура спекания корунда может быть снижеиа на 150—200°С, а характер кристаллизации корунда может стать направленным, вызывая задержку или рост кристаллов. Среди добавок, заметно снижающих температуру спекания, следует отметить TiO_2, MnO_2, Fe_2O_3.

Наиболее эффективно действует добавка TiO_2, образуя твердый раствор и снижая температуру спекания корунда до 1500—1550°С (рис. 31). Введение иона Mn^{4+}, ионный радиус которого 0,052 нм, также должно приводить к образованию твердого раствора внедрения. Фактическое снижение температуры спекания при добавке Mn^{+4} составляет около 100—150°С.

Другая группа добавок оказывает влияние на рост кристаллов корунда при обжиге. При введении таких добавок происходит рост кристаллов, иногда очень интенсивный, а температура спекания может либо снизиться, либо остаться без изменения. Таким образом, имеются добавки, которые одновременно снижают температуру спекания и влияют на рост кристаллов. На-

иболее характерная добавка, способствующая интенсивному росту кристаллов корунда, — TiO_2. При введении 1—1,5% TiO_2 преобладающий размер кристаллов корунда достигает 200—350 мкм.

Одновременное действие TiO_2 на снижение температуры спекания и рост кристаллов широко используют в промышленности, в частности при производстве спекшихся корундовых изделий. Изделия, в массу которых введен 1% TiO_2, обжигают при 1550°С. Обжиг глинозема с добавкой TiO_2 в восстановительной среде вызывает интенсивное сине-черное окрашивание корунда, характерное для соединений переходного состава TiO_2 с недостатком кислорода. Крупнозернистый корунд с добавкой TiO_2 отличается более высокой термостойкостью по сравнению с корундом нормальной кристаллизации, но имеет меньшую механическую прочность.

Ряд добавок задерживает рост кристаллов корунда. Наиболее сильно этот эффект проявляется при введении MgO и некоторых солей Mg. Кроме этих добавок задерживают кристаллизацию (но в меньшей степени) ZrO_2, SiO_2, CaF_2 и др. При введении в массу 0,5—1% MgO размер кристаллов не превышает 15 мкм при исходном размере зерен Al_2O_3 1—2 мкм. Такое тормозящее рост кристаллов корунда действие объясняется образованием на поверхности корунда микронных прослоек магнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. При этом кристаллы корунда приобретают более изометрическую форму.

Мелкокристаллическая структура корундовой керамики с добавкой MgO улучшает ее механические свойства. Добавка MgO использована в рецептуре корундовой массы микролит (ЦМ 332), из которой изготавливают резцы для обработки металлов, деталей для протяжки проволоки, фильтеры, нитеводители и другой износостойкий инструмент. Снижения температуры спекания при введении MgO не наблюдается.

Кроме добавок, представляющих собой в большинстве случаев отдельные оксиды (TiO_2, MgO), которые действуют почти при полном отсутствии жидкой стекловидной фазы, существуют добавки, действие которых как раз и основано на образовании стекловидного вещества. Такие добавки снижают температуру обжига корунда в процессе жидкостного спекания. Однако для снижения температуры спекания на 80—100°С требуется уже больше добавок (5—7%), способных образовать заметное количество жидкости (до 10—15%). Стек-

Таблица 15. **Химический и фазовый состав корундовой керамики**

Материал	Химический состав, %						
	Al_2O_3	SiO_2	FeO_3	Cr_2O_3	MnO	TiO_2	CaO
Миналунд	93,96	3,94	0,03	—	—	—	—
22ХС	95—94	2,5	0,03	0,48	1,96	—	—
Микролит	99,4	—	0,03	—	—	—	—
ГБ-7	97,07	0,92	0,08	—	—	—	0,9
Корунд П	98,8	0,2	0,05	—	—	1	—

Продолжение табл. 15

Материал	Химический состав, %			Фазовый состав, %	
	MgO	B_2O_3	Na_2O	кристаллической	стекловидной
Миналунд	—	—	0,04	87—81	13—19
22ХС	—	—	0,2	88—89	12—11
Микролит	0,57	—	Следы	99	1
ГБ-7	—	0,92	0,09	92—91	8—9
Корунд П	—	—	Следы	99	1

лообразующие добавки обычно понижают температуру спекания, а также одновременно вызывают сокращение роста кристаллов и уменьшение внутрикристаллической пористости.

Стеклообразующие добавки в большинстве случаев представляют собой щелочно-земельное алюмосиликатное стекло самого различного состава. В некоторых случаях в стекло или спек оксидов вводят добавки Cr_2O_3, MnO_2 и других оксидов (табл. 15).

Свойства спеченной корундовой керамики. Корундовая керамика благодаря своим ценным свойствам (очень высоким прочностным, причем эти свойства сохраняются при нагреве до 1600—1700°С, диэлектрическим, химической стойкости) нашла широкое применение в самых различных областях техники.

Свойства корундовой керамики в настоящее время изучены достаточно полно. К этому материалу постоянно проявляли интерес, свойства корундовых изделий улучшали, а технологию их производства совершенствовали. В настоящее время уже в промышленном масштабе можно изготовлять корундовые изделия почти с теоретической плотностью либо с пористостью до

Таблица 16. **Механическая прочность спеченного корунда различной кристаллизации (средние значения)**

Корунд	Предел прочности, МПа		
	при сжатии	при изгибе	при растяжении
Монокорунд:			
параллельно оси	1270	—	—
перпендикулярно оси	1600	—	—
Крупной кристаллизации, 200—250 мкм	500—1000	150—200	80—120
Средней кристаллизации, 40—50 мкм	1000—1500	200—300	150—200
Мелкой кристаллизации <10 мкм	3000—5000	350—600	250—300

90% (теплоизоляционные). Изучены и определены методы формирования структуры и некоторых свойств корундовой керамики. Для спекшейся корундовой керамики без введения специальных добавок с практически нулевой кажущейся пористостью (объемная масса 3,78—3,85 г/см^2, относительная плотность 0,94—0,96) и типичной кристаллизацией зерен корунда характерны средние значения механической прочности (табл. 16).

Корунд, обладающий мелкозернистой структурой, имеет более высокие механические свойства. Крупнокристаллическая структура, вызванная введением некоторых добавок, характерна понижением прочностных свойств корунда.

Одна из особенностей оксидной керамики вообще — сохранение достаточно высоких прочностных свойств при нагревании до температур, составляющих примерно 0,8—0,9 температуры ее плавления. У корунда это свойство проявляется весьма заметно и во многих случаях. Сохранение прочности корунда при высоких температурах объясняется тем, что связь между ионами в его кристаллической решетке настолько прочна, что тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при очень больших температурах (табл. 17).

При длительном нахождении корундовой керамики в области высоких температур (более 1300°С) и под постоянной нагрузкой происходит ее необратимая деформация (ползучесть), которая зависит от ее плотности и пористости, вида и количества добавок. Она также зависит от температуры, напряжения и степени кристаллизации корунда (размеров кристал-

Таблица 17. **Влияние температуры на прочностные свойства корунда**

Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа
20	3000	1200	500
400	1500	1400	250
600	1400	1500	100
800	1300	1600	50
1000	900		

лов). Характер изменения скорости ползучести корундовой керамики в зависимости от приложенного напряжения и температуры показан на рис. 32.

Термические свойства. Термическое расширение корунда в интервале 20—1000°С составляет $8—8{,}5\cdot10^{-6}\times$ $\times$°С$^{-1}$. Благодаря отсутствию высокотемпературных полимерных превращений с повышением температуры термическое расширение происходит равномерно. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа чистой корундовой керамики 1900°С.

Теплопроводность спекшегося (с нулевой пористостью) корунда при 20°С составляет 28 Вт/(м·К). С повышением температуры его теплопроводность значительно уменьшается, что является характерным почти для всех кристаллических материалов. Так, при повышении температуры до 1000°С теплопроводность спекшегося корунда снижается почти в 5 раз и составляет 5,8 Вт/(м·К). Теплоемкость корунда до 100°С составляет 0,8 Дж/г и повышается линейно до 1,08 Дж/г при 1500°С.

Термическая стойкость плотных корундовых материалов невысока. Корунд с крупной кристаллизацией в 3—4 раза более термостоек, чем корунд с мелкой кристаллизацией.

Испаряемость чистой с малыми добавками плотной корундовой керамики в вакууме и в среде инертных газов весьма мала. Так, например, при длительном нагревании до 1700°С в вакууме потери составляют 0,4—0,5%. В интервале 1800—2000°С зависимость скорости испарения G от температуры может быть выражена уравнением

$$\lg G = 3{,}57 - 7300/T.$$

Низкая испаряемость корундовой керамики делает возможной ее длительную эксплуатацию при 1800—

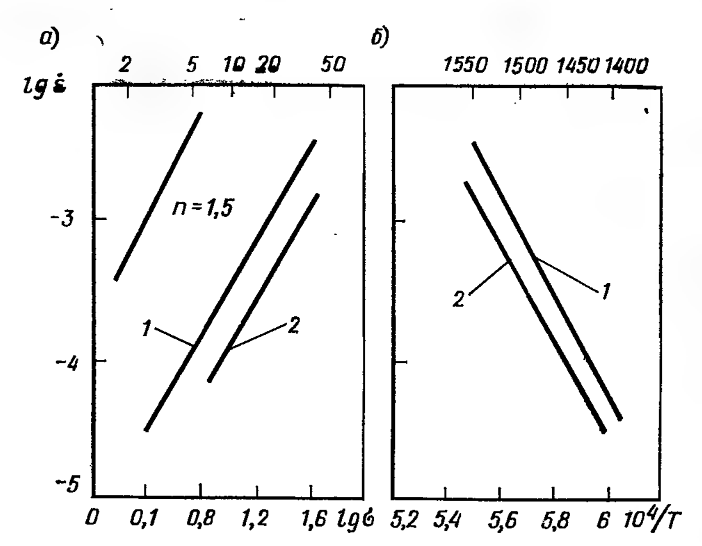


Рис. 32. Изменение скорости ползучести плотной керамики из Al_2O_3 в зависимости от напряжения (*а*) при $t=1500\,°C$ и от температуры (*б*) испытания при напряжении 30 МПа

1—γ=3,86 г/см³, *d*=20 мкм; *2*—γ=3,90 г/см³, *d*=15—20 мкм

1900°С. Однако при длительной эксплуатации в условиях высоких температур корундовая керамика вследствие происходящей рекристаллизации снижает свои свойства. Происходит так называемое «старение» керамики: размер кристаллов увеличивается, меняется пористость, уменьшается прочность, ухудшаются некоторые электрофизические свойства.

Электрофизические свойства корундовой керамики зависят от ее химического и фазового составов, структурных особенностей материала и в значительной степени от наличия примесей и их природы. На электропроводность оказывают влияние находящиеся в исходном глиноземе примеси, а также добавки, которые специально вводят.

В корундовых изделиях, предназначенных для электрической изоляции, количество примесей, особенно в виде ионов щелочных металлов, которые являются носителями тока, должно быть минимальным. Однако в большинстве случаев в состав корундовых масс, главным образом для улучшения их спекания или в случае влияния добавки на кристаллизацию корунда, эти добавки вводят от десятых долей до нескольких процентов. Если до-

бавка ведет к искажению кристаллической решетки корунда, как, например, при введении TiO_2, то электропроводность корунда повышается. Если же добавка, вводимая в виде стекловидного вещества (например, массы синоксаль), или если добавка, образующая стекловидное вещество в процессе спекания, не нарушает кристаллической решетки, то увеличения электропроводности может не произойти при условии, что электропроводность стекла невелика.

Средние значения удельного объема сопротивления при нормальной температуре составляют 10^{14}—10^{16} Ом×см в зависимости от чистоты материала, а также наличия и свойств стекловидной составляющей. С повышением температуры до 1000°С удельное объемное сопротивление снижается до 10^6—10^7 Ом·см, а при 1500°С — до 10^5—10^4 Ом·см. Некоторые примеси могут снизить эти значения на 1—3 порядка.

Диэлектрическая проницаемость спекшегося корунда равна примерно 12, а кристаллов чистого монокорунда — 12,3. Диэлектрические потери tgδ корундовых электроизоляционных материалов при 100—200°С составляют около $3\cdot10^{-4}$, а при 300°С — $4\cdot10^{-4}$. γ- и особенно β-Al_2O_3 имеют более высокие диэлектрические потери.

Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью как в отношении кислых, так и щелочных реагентов. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства даже щелочных металлов при температуре их плавления. Исключительно высокая химическая устойчивость обеспечила широкое распространение этого материала в различных отраслях химической технологии. В табл. 18 приведены важнейшие свойства наиболее распространенных видов корундовой керамики.

Прозрачная керамика впервые была получена из оксида алюминия. В СССР она получила название «поликор», а в США — «лукалокс». Поликор имеет практически беспористую структуру (рис. 33), ее относительная плотность 0,995—0,998, плотность 3,98—3,99 г/см³. Как было изложено в § 9, на светопропускание керамики оказывает влияние ряд факторов, и в первую очередь чистота исходного материала. Наличие примесей может привести к образованию попутных кристаллических и стекловидных фаз с отличными от основной фазы

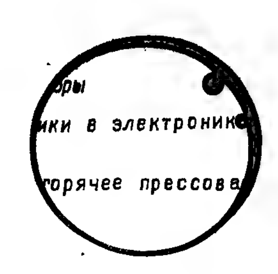


Рис. 33. Диск прозрачной керамики из Al_2O_3 (поликора)

коэффициентами преломления и тем самым снизить прозрачность керамики. Для производства поликора применяется оксид алюминия с содержанием Al_2O_3 не менее 99,5%. В качестве добавки, ограничивающей рост кристаллов Al_2O_3 и влияющей на их форму, применяют MgO с содержанием 0,1—0,2% по массе. Обжиг поликора в целях удаления пор ведут в вакууме или в среде водорода при 1900°С в течение 10—20 ч с медленным подъемом температуры, чтобы не затруднять эвакуацию пор. Светопропускание поликора в тонкой пластине (0,5—1 мм) достигает 85—90% в видимой части спектра. Приводим основные свойства поликора.

Таблица 18. **Свойства корундовых материалов**

Материал	Плотность, г/см³	Истинная пористость, %	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Предел прочности при ударном изгибе, кПа·м	Модуль упругости $E\cdot10^2$, ГПа	Коэффициент линейного расширения $\alpha\cdot10^6$ при 20—900°С	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Диэлектрическая проницаемость при $f=10^6$ Гц	Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta\cdot10^4$ при 20 °С	Удельное объемное сопротивление, Ом·см		Пробивная напряженность, $кВ_{эф}/мм$
										при 100 °С	при 400 °С	
Миналунд	3,66	4,6	400	4,3	2,04	7,9	24	9,5	2	10^{15}	10^{11}	53
22ХС	3,78	2	460	7,9	2,46	7,8	32	9,3	5	10^{14}	$3\cdot10^{8}$	50
Микролит	3,9	2	450	5	3,9	7,9	42	—	—	$2\cdot10^{14}$	$5\cdot10^{10}$	40
ГБ-7	3,63	5,6	450	4,1	2,22	8,4	25	9,5	1	10^{15}	10^{12}	34
Поликор	3,98	—	280	—	3,5	7,5	29	10,5	1	10^{15}	10^{13}	—

Области применения корундовой керамики. Благодаря высоким значениям физико-механических, электрофизических свойств, отличной химической устойчивости корундовая керамика широко применяется в самых различных областях техники. Электрофизические свойства используются в электроизоляционной, радиоэлектронной и электровакуумной технике для изготовления многих видов изделий.

Создание прозрачной керамики «Поликор» значительно расширило области научного и промышленного

применения, включая авиационную и космическую технику. Прозрачная корундовая керамика используется для панелей ИК-ламп, подложек интегральных схем, окон выводов энергии и во многих других случаях. Пористая корундовая керамика с пористостью до 90% служит хорошим теплоизолирующим материалом при температурах до 1700—1750°С. В последние годы корундовая керамика получила применение в качестве деталей костных имплантантов (биокерамика).

Керамика из β-Al_2O_3. Наибольшее практическое значение для приготовления керамических твердых электролитов имеет натриевый β-глинозем. Его классический состав соответствует формуле $Na_2O\cdot11Al_2O_3$; однако соотношение этих оксидов в материале может меняться, кроме того, в его состав могут входить и другие модифицирующие оксиды. Однако ион натрия в нем может быть и в меньшем количестве. Кристаллы Na-β-глиноземa существуют в двух модификационных формах — β′-фаза (двухблочная) и β″-фаза (трехблочная), на преимущественное образование которых влияют соотношения Na_2O/Al_2O_3. Обе фазы относятся к гексагональной структуре и имеют рентгеновскую плотность 3,24±0,02 г/см³. Структура Na-β-глинозема такова, что в ней присутствуют слои подвижных ионов натрия, определяющие высокую электропроводность этого соединения, различную по величине в разных осевых направлениях кристалла.

В поликристаллическом керамическом материале с хаотически расположенными кристаллами электропроводность принимает усредненное значение: при комнатной температуре 1—5·10² Ом·см, а при 500 К — примерно 10—25 Ом·см. Имеет место практически полностью катионная (натриевая) проводимость при достаточно низких температурах. Это позволяет использовать Na-β-глинозем в качестве уникального твердого электролита в некоторых высокоэффективных химических источниках тока, в частности в весьма энергоемких натриево-серных аккумуляторах, перспективных для создания электромобиля.

β-глиноземистую керамику можно готовить путем прямого синтеза глинозема и натрийсодержащего компонента (например, Na_2CO_3 и др.) при 1500—1600°С и последующего изготовления керамики из синтезированного β-глинозема. Однако высокая летучесть при этих температурах Na-компонентов нарушает стехиометрию

соединения, снижается его активность к спеканию. Высокооднородный и активный к спеканию Na-β-глинозем получают, используя химические методы (например, гетерофазный). Температура синтеза при этом значительно снижается, нарушения стехиометрии не происходит. Изделия изготовить можно методами прессования, литья под давлением и др. Обжиг изделий производят при 1600—1800°С. В защитной среде содержатся пары аналогичного соединения. Помимо применения Na-β-глинозема в качестве твердого электролита его применяют для изготовления плавленого огнеупора (в сочетании с корундом), предназначенного для футеровки стекловаренных печей. Он повышает стойкость огнеупора к действию щелочей и некоторых расплавов.

Керамика из диоксида циркония

Исходные материалы. В производстве технической керамики применяют только искусственный ZrO_2. Сырьем же для его получения служат природные цирконийсодержащие минералы: бадделеит, представляющий собой природную форму ZrO_2, содержащий до 91—97% оксида; циркон — силикат циркония $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (ZrO_2 — 67,03%; SiO_2 — 32,97%), а также другие более бедные по содержанию ZrO_2 минералы и руды, идущие на обогащение для подготовки цирконовых концентратов. Всем цирконийсодержащим минералам сопутствует трудноотделяемая примесь HfO_2, являющаяся химическим аналогом ZrO_2. В рудном бадделеитовом концентрате обычно содержится 70—90% ZrO_2, а в цирконовом — 35—65%. В нашей стране находится несколько промышленных месторождений цирконийсодержащих минералов, предназначенных для выработки технического оксида циркония.

Промышленность выпускает ZrO_2 трех видов: 1) технический диоксид циркония, содержание ZrO_2 (вместе с HfO_2) не менее 97,5%; 2) чистый диоксид циркония, содержание основного вещества 99,5% (включая 1,5—2% HfO_2); 3) особо чистый диоксид циркония (очищенный от гафния), содержание ZrO_2 99,5%. Основными примесями, кроме HfO_2, содержание которых ограничивается техническими условиями, являются SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, P_2O_5. От чистоты исходного ZrO_2 в значительной мере зависят свойства изготавливаемых изделий.

Химические и физические свойства ZrO_2. Цирконий образует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2. При некоторых условиях возможно образование малоустойчивых соединений с недостатком кислорода, резко отличающихся по своим свойствам от диоксида циркония. Диоксид циркония обладает большой химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, а также к расплавам щелочей, стекол и к расплавленным металлам. Исключение составляют H_2SO_4 и HF, с которыми ZrO_2 взаимодействует.

Диоксид циркония обладает полиморфизмом. ZrO_2 существует в трех модификациях — моноклинной, тетрагональной и кубической:

$$\underset{\text{мон.}}{ZrO_2} \underset{1000}{\overset{1200}{\rightleftarrows}} \underset{\text{тетр.}}{ZrO_2} \underset{2300}{\overset{2300}{\rightleftarrows}} \underset{\text{куб.}}{ZrO_2}.$$

Моноклинная модификация, устойчивая при низких температурах, при нагреве до температуры около 1200°С переходит в тетрагональную форму, устойчивую лишь при высоких температурах. Этот переход сопровождается объемным сжатием на 7,7%. При охлаждении до температуры ниже 1000°С происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а также соответственно увеличение объема и снижение плотности.

Модификационное превращение ZrO_2 происходит с разрывом существующих связей в решетке. Оно протекает сравнительно медленно, и температура перехода точно не фиксируется. При наличии примесей, оказывающих буферное действие на перестройку решетки, температурный интервал перехода расширяется на 50—100°С в сторону понижения температуры.

Моноклинная ZrO_2 имеет следующие параметры кристаллической решетки: a=0,517 нм, b=0,526 нм, c=0,530 нм, β=80°8′. Плотность ZrO_2 в моноклинной модификации 5,56 г/см³ (пикнометрическая), твердость по минералогической шкале 6,5. Тепература плавления ZrO_2 — 2700°С и несколько колеблется в зависимости от содержания примесей. Температура кипения ZrO_2 — 4300°С. Упругость паров, определяющая степень летучести вещества, для ZrO_2 невелика: при 2000°С она составляет 80 Па, при 3000°С — 2,14 кПа. Теплота образования из элементов 348,4 кДж/моль, теплота сублимации 741,1 кДж/моль, энтропия 50,4 Дж/(моль·°С). Удельная теплоемкость при нормальных условиях 5 кДж/(кг·°С). Истинная теплоемкость выражается уравнением $c_p = 57{,}8 + 16{,}7 \cdot 10^{-3}\, T$ кДж/(моль·К). Тетра-

гональная ZrO_2 имеет кристаллическую решетку, близкую к типу флюорита.

Отношение длин осей элементарной ячейки $a:c$ в тетрагональной модификации составляет 1,018, т. е. приближается к кубической, поэтому тетрагональную модификацию иногда называют псевдокубической. Параметры решетки тетрагональной ZrO_2: $a=0{,}5074$ нм, $c=0{,}5160$ нм. Истинная плотность (рентгенографическая) 6,10 г/см³. Область существования 1000—2300°С.

Кубическая ZrO_2, обнаруженная сравнительно недавно, образуется при 2300°С без заметных объемных изменений и является обратимой формой. Кубическая форма в охлажденном ZrO_2 не встречается и практического значения в технологии не получила. Полиморфизм ZrO_2 можно наглядно наблюдать на экспериментальных дилатометрических (расширение — сжатие) кривых, так как температурные области прямого и обратного переходов при нагревании и охлаждении не совпадают (рис. 34).

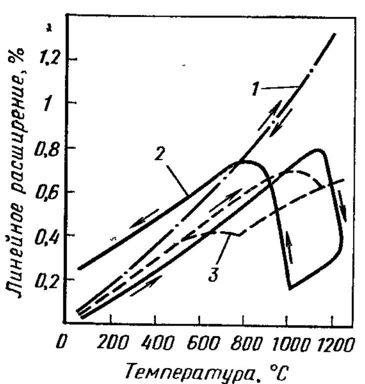


Рис. 34. Термическое расширение диоксида циркония

1 — кубического стабилизированного; *2* — моноклинного, нестабилизированного; *3* — частично стабилизированного (стрелками отмечено направление процесса нагревания и охлаждения)

Ход термического расширения чистого диоксида циркония (см. рис. 34) представляет собой своеобразную петлю. Для сравнения приведены кривые расширения-сжатия стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония. В частично стабилизированном ZrO_2 петля сужается. По мере стабилизации происходит дальнейшее сужение петли.

Стабилизация ZrO_2. Обратимый характер модификационного превращения ZrO_2, которое сопровождается переменным сжатием и расширением при обжиге, а также последующим охлаждением, длительное время служил препятствием при производстве изделий из этого оксида. Чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, являющееся следствием обратимого перехода одной модификации ZrO_2 в другую, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной

модификации ZrO_2 в моноклинную. Этот процесс получил название стабилизации диоксида циркония. Стабилизация диоксида циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том, что кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления.

Стабилизация ZrO_2 дестигается перестройкой тетрагональной решетки в устойчивую при всех температурах кубическую и сопровождается образованием твердых растворов (типа замещения) некоторых оксидов — стабилизаторов с ZrO_2. Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют ряд оксидов, ионный радиус катионов которых близок к ионному радиусу Zr^{4+}. Наибольшее применение в качестве стабилизатора получили CaO, MgO, Y_2O_3. Ионные радиусы, нм, равны: Ca^{2+}—0,106; Mg^{2+}—0,078; Zr—0,087; Y—0,106.

В системе ZrO_2 — CaO образуется одно бинарное соединение — цирконат кальция $CaO \cdot ZrO_2$, плавящийся при 2300°С. Это соединение имеет важное значение в технологии производства изделий из ZrO_2. В системе ZrO_2 — MgO образуются твердые растворы (до 40% MgO) с кубической решеткой, у которых отсутствуют полиморфные превращения.

Стабилизированный диоксид циркония, представляющий собой твердый раствор стабилизирующего оксида в ZrO_2 и имеющий кристаллическую решетку кубической формы, обычно называют кубическим ZrO_2. Однако следует помнить, что это не чистый диоксид циркония. Практически для стабилизации ZrO_2 применяют чистые оксиды CaO, MgO, Y_2O_3, однако допустимо вводить соответствующий катион через соли ($CaCO_3$ и др.).

Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других причин. Естественно, что технология производства должна быть направлена на достижение максимальной стабильности материала, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора. Это особенно важно потому, что твердость к распаду. Принято считать, что диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3, менее склонен к ность к распаду. Принято считать, что диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3, менее склонен к дестабилизации, чем стабилизированный MgO.

Механизм стабилизации ZrO_2 при введении CaO и MgO различен. Твердые растворы в системе ZrO_2 —

CaO образуются в две стадии. Сначала при температуре около 1000°C появляется цирконат кальция $CaZrO_3$. Затем при дальнейшем повышении температуры цирконат кальция взаимодействует с основной массой ZrO_2, в результате возникает твердый раствор CaO в ZrO_2. В системе ZrO_2—MgO твердые растворы образуются непосредственно при взаимодействии ZrO_2 и MgO, минуя промежуточную стадию реакции. Образование твердых растворов MgO в ZrO_2 начинается при 1100—1200°C и практически заканчивается при 1500°C. Для полного завершения процесса стабилизации, независимо от вида стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующий обжиг производят при 1700—1750°C. Полная стабилизация ZrO_2 при этой температуре обжига достигается при добавке 10% (мол.) CaO или MgO или 8% (мол.) Y_2O_3. Если для стабилизации вводят избыток CaO, то может образоваться избыточное количество $CaO \cdot ZrO_2$, не вошедшего в твердый раствор, и это приведет к некоторому ухудшению свойств изделия.

Примеси, находящиеся в техническом диоксиде циркония, связывают некоторое количество стабилизатора и также способствуют дестабилизации диоксида циркония. Особенно нежелательны в этом отношении TiO_2, P_2O_5, SiO_2. При распаде твердых растворов в системе ZrO_2—CaO выделяется цирконат кальция, а в системе ZrO_2—MgO — свободная MgO. Дестабилизация материала сопровождается его разрыхлением объемной массы, повышением пористости и снижением всех прочностных характеристик.

Для полной стабилизации технического ZrO_2 требуются повышенные температуры (около 1900°C), а чистый ZrO_2, содержащий минимум (0,5%) примесей и не содержащий HfO_2, достаточно полно стабилизируется при 1700—1750°C, образуя плотный и прочный материал. В наибольшей степени распад твердых растворов происходит в системе $MgO \cdot ZrO_2$, в меньшей степени — в системе CaO—ZrO_2 и практически отсутствует в системе Y_2O_3—ZrO_2. В настоящее время наиболее распространена стабилизация Y_2O_3, а иногда в сочетании с CaO. Практически полная стабилизация достигается также при электроплавке ZrO_2 совместно со стабилизатором. Этим методом широко пользуются для получения стабилизированного ZrO_2 в виде порошков разной зернистости, применяемых при изготовлении циркониевых огнеупоров зернистого строения.

Технология изготовления изделий из ZrO_2. Полиморфизм ZrO_2 вносит в технологию производства свои особенности. Так как ZrO_2 обладает обратимым полиморфным превращением, он нуждается в стабилизации. Изготовлять изделия из ZrO_2 можно двумя методами.

По первому методу изделия необходимой формы и размеров изготовляют из «сырой смеси», т. е. предварительно измельченных и смешанных нестабилизированного моноклинного ZrO_2 и стабилизатора (CaO, MgO) с последующим обжигом. В этом случае при обжиге изделий стабилизация и спекание протекают одновременно. Недостаток этого метода — большая усадка массы, достигающая 25—30% (линейных), что ограничивает применение этого метода.

По второму методу ZrO_2 предварительно стабилизируют, затем измельчают и очищают. Подготовленный таким образом ZrO_2 может быть оформлен в изделие по одному из методов непластичной технологии. Этот метод более сложен, так как требует двукратного помола материала (до стабилизирующего обжига и после него) и двукратного обжига (стабилизирующего и окончательного). Такой метод предпочтителен, так как обеспечивает изготовление изделий стабильного качества. Итак, если изделия изготовляют из предварительно стабилизированного ZrO_2, то стабилизация является первой технологической операцией. Для стабилизации из смеси моноклинного ZrO_2 и стабилизатора отпрессовывают брикеты. Влажность брикетов 5—6%, давление прессования 50 МПа. Брикеты обжигают при 1700°C (выдержка 2 ч). Обожженный брикет дробят, затем измельчают до необходимой дисперсности. При стабилизации путем плавления в электропечах предварительный помол ZrO_2 не требуется.

Оформление изделий методом прессования, протяжки, горячего литья под давлением не имеет каких-либо существенных особенностей по сравнению с изготовлением изделий из других оксидов. Изделия окончательно обжигают при 1700—1750°C. При этом их надо устанавливать на мелкозернистую подсыпку из ZrO_2, так как диоксид циркония активно реагирует с большинством других оксидов, особенно с Al_2O_3, SiO_2 Fe_2O_3 (см. табл. 5).

Изделия из ZrO_2 можно изготовлять способом литья из водных суспензий, но этот процесс имеет ряд особенностей. Литейную суспензию готовят из сырой смеси моноклинного ZrO_2 и стабилизатора, или стабилизиро-

ванного ZrO_2. В первом случае водная суспензия содержит две основные твердые фазы — моноклинного ZrO_2 и CaO (или MgO) в качестве стабилизатора. Наличие растворимых в соляной кислоте оксидов кальция (или магния) вынуждает отливать изделия в щелочной среде с pH около 8—9. Как показывает опыт, литье в щелочной среде не обеспечивает образования плотных отливок из-за большой величины сольватной оболочки у частиц ZrO_2. Следствием этого являются большая усадка изделий (до 30%) и низкая прочность отливок.

При использовании нерастворимых в HCl стабилизаторов $CaZrO_3$, CaF_2 можно отливать изделия из суспензии, приготовленной из сырых материалов в кислой среде. В этом случае литейный шликер составляют из раздельно подготовленных суспензий ZrO_2 с pH=1,5 и суспензии $CaZrO_3$. Суспензию ZrO_2 готовят, измельчая ZrO_2 в металлической мельнице металлическими шарами с последующей отмывкой намола железа соляной кислотой, а затем доводят суспензию до нужного pH. При приготовлении суспензии с введением в нее 16%. цирконата кальция его размалывают мокрым способом в гуммированной мельнице. Затем обе суспензии смешивают; полученную смесь доводят до влажности около 30% и pH=1,5 и при этой кислотности заливают в гипсовые формы. Литье изделий из стабилизированного оксидом кальция ZrO_2 дает лучшие результаты только при кислой среде суспензии. Некоторым усложнением процесса литья суспензии с кислой средой является самостоятельный синтез циркотана кальция; смесь тонкомолотых ZrO_2 и $CaCO_3$ обжигают при 1250—1300°С.

Свойства изделий из спеченного ZrO_2 связаны со степенью стабилизации, видом и количеством введенного стабилизатора. Именно поэтому приводимые в литературе данные сильно отличаются между собой, и, рассматривая их, надо всегда иметь в виду условия и степень стабилизации.

Механические свойства спеченного ZrO_2. Спеченный ZrO_2 обладает очень большой прочностью при нормальных температурах и, что особенно важно, сохраняет высокую прочность до 1300—1500°С. Это свойство ZrO_2 позволяет использовать его как конструкционный материал для работы при высоких температурах. Предел прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) ZrO_2 при различных температурах составляет:

температура, °С	20	500	1000	1200	1400	1500
$\sigma_{сж}$, МПа . .	2100	1600	1200	800	1300	20

Примечание. Данные получены на образцах, стабилизированных MgO и обожженных при 1900°С.

Предел прочности при растяжении составляет:

температура, °С . .	200	885	1030	1170	1120	1540
$\sigma_{раст}$, МПа	148	112	93	87	84	13

Прочность при изгибе при нормальной температуре составляет 200—250 МПа. Модуль упругости при нормальной температуре 172 ГПа, а при 1300—1400°С снижается примерно до 100 ГПа. С повышением пористости все прочностные характеристики снижаются почти линейно.

Теплофизические свойства. Теплота образования ZrO_2 равна 1,08 МДж/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой и составляет:

температура, °С . .	20	600	1000	1210	1400
удельная теплоемкость, Дж/г	0,5	0,57	0,66	0,7	0,73

Теплопроводность ZrO_2 значительно ниже, чем теплопроводность всех других окисных материалов. Небольшая теплопроводность — особенность ZrO_2, позволяющая использовать этот материал для высокотемпературной изоляции. Теплопроводность ZrO_2 при низких температурах значительно меньше, чем у других оксидов. С повышением температуры теплопроводность всех оксидных материалов снижается (см. рис. 5), а теплопроводность ZrO_2 остается почти постоянной, повышаясь лишь незначительно (табл. 19).

Коэффициент линейного расширения ZrO_2 сравнительно высок. При нормальной температуре он составляет около (5—6) 10^{-6}, а при 1500°С до (11—11,5) 10^{-6}. С повышением степени стабилизации и плотности материала этот коэффициент возрастает.

Таблица 19. **Теплопроводность ZrO_2 (стабилизирован Y_2O_3—15%)**

Температура, °С	Вт/(м·°С)	Температура, °С	Вт/(м·°С)
205	1,51	870	1,63
425	1,51	1095	1,63
650	1,63		

Низкая теплопроводность и сравнительно высокий коэффициент линейного расширения обусловливают низкую термостойкость изделий. Термостойкость циркониевых изделий может быть значительно повышена, если в состав масс ввести добавки (10—15%) моноклинного ZrO_2, обладающего более низким коэффициентом. В этом случае благодаря наличию ZrO_2 различных модификаций, обладающих разными коэффициентами линейного расширения, образуются микротрещины, способствующие более свободному смещению зерен при изменении температуры. Повышенной термостойкостью обладают изделия, изготовленные из электроплавленного диоксида циркония.

Температура начала деформации под нагрузкой изделий из ZrO_2 очень высокая. Для изделий плотной спекшейся структуры, изготовленных из особо чистого ZrO_2, она составляет 2400—2450°C, а из технического оксида — примерно 2200°C.

Электрофизические свойства. Диоксид циркония в отличие от других оксидов (Al_2O_3, MgO, BeO и др.) не является хорошим изолятором. Уже при умеренных температурах (1000—1200°C) изолирующие свойства ZrO_2 теряются.

Твердые растворы диоксида циркония со стабилизирующими оксидами RO и R_2O_3 обладают ионной (кислородоанионной) проводимостью благодаря образованию кислородных вакансий при замещении ионов Zr^{4+} ионами R^{2+} и R^{3+}. По мере увеличения нарушений стехиометрии при повышенных температурах и в вакууме проводимость увеличивается (рис. 35). Как видно из рис. 35, при недостатке стабилизатора (8% CaO) наблюдается отклонение от линейной зависимости. Образующаяся петля гистерезиса связана с обратимыми превращениями моноклинной и тетрагональной форм. При содержании 10% (мол.) и более наблюдается линейная зависимость изменения электропроводности. Подобные кривые температурной зависимости электропроводности характерны и для ZrO_2, стабилизированного другими оксидами (Y_2O_3, Sc_2O_3, Yb_2O_3 и др.). Изотермы электропроводности ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3, приведены на рис. 36. Максимум электропроводности приходится на состав, при котором достигается полная стабилизация. Наибольшая проводимость достигнута при стабилизации диоксида циркония Sc_2O_3 — 4 $Ом^{-1} \times см^{-1}$. Температурные кривые проводимости дают возможность изучать полиморфизм ZrO_2. Проводимость снижается при повышении содержания примесей и при явлениях дестабилизации.

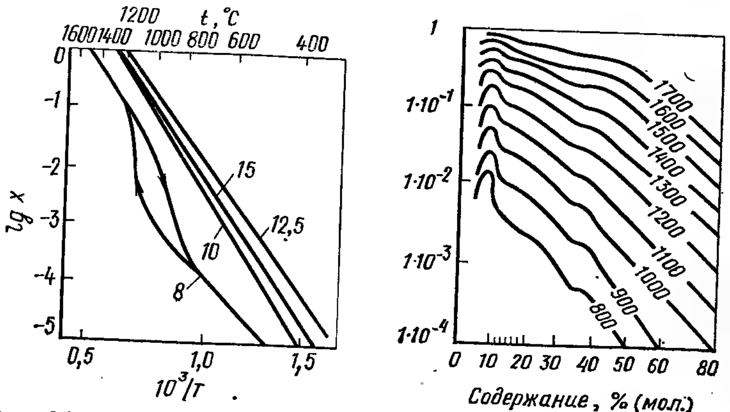


Рис. 35. Температурная зависимость электропроводности керамики ZrO_2—CaO [цифры на кривых обозначают содержание CaO, % (мол.)]

Рис. 36. Изотермы электропроводности керамики ZrO_2—Y_2O_3 (на кривых указана температура, °C)

Применение изделий из ZrO_2. Анионный характер проводимости твердых растворов ZrO_2 позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одна из областей применения — это топливные элементы, в которых температура развивается до 1000—1200°C. Керамика из ZrO_2 служит токосъемным элементом в таких высокотемпературных химических источниках тока. Твердые электролиты из ZrO_2 используются и в других источниках тока, в частности он перспективен для применения в МГД-генераторах. В стране разработаны и применяются высокотемпературные нагреватели из ZrO_2 для разогрева в печах до 2200°C. На воздухе изделия из диоксида циркония применяют при высокотемпературных плавках ряда металлов и сплавов. Практически полное отсутствие смачиваемости ZrO_2 сталью и низкая теплопроводность привели к успешному использованию его для футеровки сталеразливочных ковшей и различных огнеупорных деталей в процессе непрерывной разливки стали. В некоторых случаях диоксид циркония применяют для нанесения защитных обмазок на корундовый или высокоглиноземистый огнеупор. Диоксид циркония широко используют с целью изготовления тиглей для плавки платины, титана, родия, палладия, рутения, металлического циркония и др.

Стабилизированный диоксид циркония успешно применяют для высокотемпературной (до 2500°С) теплоизоляции в самых различных случаях. Благодаря низкой теплопроводности и отличной химической стойкости в сочетании с большой твердостью и прочностью ZrO_2 используют для защиты от коррозии и эрозии деталей ракетных и реактивных двигателей. Некоторое применение ZrO_2 нашел в атомном реакторостроении. Свойство ZrO_2 сохранять большую прочность при высоких температурах позволяет применять его как конструкционный материал.

Броммелитовая керамика (BeO)

Исходные материалы. Для изготовления керамических изделий применяют исключительно искусственно полученный BeO, представляющий собой белый рыхлый порошок. Сырьем для получения оксида бериллия служат бериллийсодержащие минералы, среди которых преимущественное значение имеет берилл, химический состав которого соответствует формуле $3BeO \times Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Содержание BeO составляет 14,1%, Al_2O_3—19%, SiO_2—66,9%. Сопутствующие примеси в виде Na_2O, K_2O и др. снижают обычно содержание BeO до 10—12%. В настоящее время промышленность выпускает оксид бериллия четырех марок, свойства которых приведены в табл. 20.

Таблица 20. **Свойства порошков оксида бериллия (по ТУ 95.143-79)**

Показатель	Марки			
	В-1	В-2	В-3	Н-4
Содержание оксида бериллия, %, не менее	99,5	99,5	99,5	99,5
Суммарное содержание оксидов металлов Mn, Fe, Ca, Si, Mo, Cu, Al, Zn, Cr, Na, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5
Суммарный коэффициент опасности, не более	3	—	—	—
Насыпная плотность, г/см³, не менее	1,2—1,4	0,5	0,5	0,5
Удельная поверхность, м²/г	—	0,6—1,5	0,6—1,5	0,6—1,5

Примечание. Предварительная температурная обработка для порошков марок В-1, В-2, В-3 должна быть 1700—1950°С; для порошка марки Н-4 — 1100—1300°С.

ТУ 95-143-79 регламентирует также гранулометрический состав порошков, требования техники безопасности и производственной санитарии, методы определения регламентированных свойств.

Химические и физические свойства. Оксид бериллия — единственное кислородное соединение бериллия. По своей химической природе оксид бериллия — слабоосновный оксид. По отношению к щелочам и щелочным расплавам BeO достаточно стоек. Металлы Fe, Ca, Mo, Mn, Cr и др. восстанавливают оксид бериллия до металла. По отношению к кислым средам и расплавам BeO не устойчив. BeO устойчив по отношению к большинству газов. С фтором и фторидами реагирует активно, а с хлором — только при нагревании.

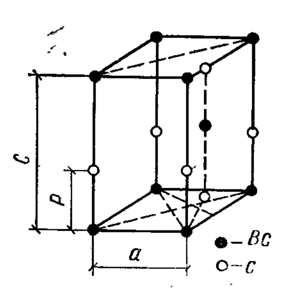


Рис. 37. Кристаллическая решетка BeO (типа вюрцита)

Оксид бериллия кристаллизуется в гексагональной системе и имеет структуру типа вюрцита (рис. 37). Константы решетки $a=0{,}268$ нм; $c=0{,}437$ нм. С повышением температуры константы решетки меняются незначительно. Кристаллы BeO бесцветны, одноосны, имеют форму призм с ясной спайностью по 1010. Показатель преломления $Ne=1{,}733$; $N_o=1{,}719$; $N_e-N_o=0{,}014$.

Расстояние Be—O в кристаллической решетке BeO равно 0,165 нм. Ионный радиус катиона Be^{2+} составляет 0,034 нм, плотность 3,02 г/см³. Температура плавления чистого оксида бериллия 2570±20°С, температура кипения около 4000°С. Теплота образования оксида бериллия составляет 616±2,5 кДж/моль. Средняя удельная теплоемкость BeO при 100, 200, 600, 900°С равна 1,25; 1,47; 1,93; 2,08 кДж/(кг·°С). Твердость по Моосу составляет 9. Микротвердость кристаллов 15,2 ГН/м². Упругость пара оксида бериллия следует оценивать как невысокую. При 200°С упругость пара равна 4,62 мкПа.

Технология изготовления изделий. Изделия из BeO могут быть получены всеми методами, применяемыми обычно для изготовления из непластичных материалов. Свойства спеченного BeO в значительной степени зависят от плотности, характера кристаллизации, наличия примесей, условий формования изделий, степени его термической обработки и других факторов. Установ-

Таблица 21. **Свойства изделий из спеченного BeO, изготовленных различными методами**

Метод изготовления	Плотность обожженного Вео	
	г/см³	% от теоретической
Литье водного шликера	2,7—2,85	90
Протяжка	2,85—2,9	95
Сухое прессование	2,90—2,95	97
Литье под давлением	2,9—2,95	97—98
Горячее прессование	3,0—3,01	99

лено, что в зависимости от метода оформления достигается некоторая предельная плотность изделий независимо от последующей температуры их обжига. Так, плотность оксида бериллия, выраженная в г/см³ и в % к теоретической, в зависимости от метода оформления меняется в пределах, указанных в табл. 21.

Таким образом, применяемый метод изготовления в известной степени предопределяет возможность достижения предельных значений некоторых свойств, например механической прочности, теплопроводности и др. Чтобы перевести имеющиеся в техническом оксиде остатки $Be(OH)_2$ в оксид, независимо от метода изготовления производят термическую обработку исходного технического оксида бериллия. Изготовлять изделия из необожженного BeO нельзя из-за очень больших усадок при обжиге и связанных с этим деформаций изделий.

Оксид бериллия в значительно большей степени, чем другие оксиды, проявляет способность к рекристаллизации. Она проявляется при обжиге не только плотных отформованных изделий, но и порошков, где условия рекристаллизации менее благоприятны, так как контактная поверхность соприкосновения отдельных зерен во много раз меньше. Установлено, что по мере повышения температуры обжига наблюдается последовательный и значительный рост отдельных кристалликов BeO. При этом меняются суммарная удельная поверхность порошка, его химическая активность и оптические свойства (табл. 22).

Дисперсность порошка BeO после предварительного обжига решающим образом влияет на уплотнение и рост зерен BeO при спекании. При применении мелкозернистого порошка изделия получаются, как правило, более плотными, причем окончательный размер кристаллов BeO в обожженном теле существенно возрастает

Таблица 22. **Изменение свойств порошка BeO при обжиге**

Температура обжига, °С	Плотность, г/см³	Показатель преломления	Средний размер кристаллов, мкм	Суммарная удельная поверхность, см²/г	Растворимость, %		п.п.п., %
					в соляной кислоте	в щелочи	
Необожженный	2,55	1,599	1	95271	99	—	—
900	3,01	1,692	4	23017	83,3	9,6	19
1100	3,03	1,692	4	10288	72	8,7	22,5
1300	3,02	1,716	8	4148	21	4,9	23,8
1500	3,02	1,716	15—20	1962	12,4	4,8	25
1600	—	1,716	—	—	12,3	4,8	25,3
1700	2,99	1,718	20—40	1554	12,3	4,8	25,3

Установлено, что существует своеобразный коэффициент рекристаллизации, представляющий собой отношение размеров кристаллов в обожженном изделии к размеру зерна в исходном порошке. Чем меньше размер исходного зерна, тем интенсивнее растут кристаллы и тем, следовательно, больше коэффициент рекристаллизации. При размере исходных зерен 1—2 мкм коэффициент рекристаллизации достигает 25—40, при размере исходных зерен 5—10 мкм он снижается до 3—5. Причина такой интенсивной рекристаллизации BeO заключается в сильно развитой дефектности структуры, большой поверхностной энергии и сильно развитой поверхности тонкозернистых порошков BeO.

Для достижения большой плотности спеченного BeO и сохранения активности при спекании его предварительно обжигают. BeO обжигают непосредственно в порошке или предварительно его брикетируют. Обожженный оксид измельчают обычно путем мокрого помола в условиях, исключающих засорение примесями. Достаточно высокую чистоту обеспечивает помол в стальных мельницах стальными шарами с последующей отмывкой намола железа соляной кислотой. Предварительно обожженный и измельченный оксид можно формовать по избранному методу.

Литье из водных шликеров производят в гипсовые формы по сливному или наливному методу. Для достижения хороших литейных свойств шликера рекомендуются солянокислая среда с pH=3—3,5, плотность шликера 1,9—2 г/см³, влажность 33—37%. Усадка при обжиге составляет 15—18%. При применении высокообож-

5* Зак. 350

женных порошков BeO с крупной кристаллизацией зерен усадка может быть снижена. При изготовлении методом литья плотность после обжига изделий до 1700—1800°C составляет 2,7—2,85 г/см³.

Для полусухого прессования порошка BeO вводят временное связующее — растворы крахмала, парафина, траганта и др. Давление прессования составляет 100 МПа, но возможно и дальнейшее повышение давления до 300—350 МПа. Температура обжига спрессованных масс 1700—1900°C. Горячее прессование BeO осуществляют в графитовых формах под давлением 10—15 МПа и при 1600—1800°C либо в вакууме под более низким давлением (1,5—2 МПа). Метод горячего прессования позволяет получить почти беспористые изделия с плотностью, приближающейся к теоретической, — 3,01 г/см³.

Свойства изделий из спеченного BeO. Полученные из порошкового оксида бериллия изделия обладают весьма ценными свойствами. В спеченном оксиде бериллия удается реализовать специфические природные физические свойства этого оксида и получить материал с исключительно высокой теплопроводностью, большой механической прочностью, отличной термостойкостью. Оксид бериллия имеет исключительную способность рассеивать радиоактивное излучение высоких энергий, что послужило причиной применения этого материала в ядерной энергетике в качестве различных элементов тепловых реакторов. Технические свойства изделий из оксида бериллия могут существенно зависеть от технологических методов производства. Некоторые свойства определяются главным образом плотностью обожженных изделий. Чем больше плотность, чем больше она приближается к теоретической, тем выше могут быть показатели этих свойств. В зависимости от методов оформления изделий и температуры окончательного обжига плотность спеченного оксида бериллия может составлять 0,9—0,99 теоретической. Твердость хорошо спеченного BeO по шкале Мооса 9, микротвердость 15,2 ГПа. Механические свойства спеченного оксида бериллия как в холодном, так и в нагретом состоянии зависят главным образом от плотности, характера кристаллизации и наличия примесей, образующих инородную фазу. Известное влияние оказывает также метод изготовления изделий. Предел прочности при сжатии при нормальной температуре (по определению большинства исследователей) образцов плотностью 2,9 г/см³ составляет около 1500 МПа.

Одно из отличительных свойств керамики из оксида

Таблица 23. **Изменение прочности керамики из оксида бериллия в зависимости от температуры (плотность образцов 2,9 г/см³)**

Температура, °C	Предел прочности, МПа		Температура, °C	Предел прочности, МПа	
	при сжатии	при растяжении		при сжатии	при растяжении
20	808	129	1000	329	32
200	700	109	1200	231	12
400	609	88	1400	147	—
400	518	70	1600	50	—
800	420	51			

бериллия — медленное (в сравнении с другими оксидами) падение его механической прочности с повышением температуры образца. Так, при 1500°C прочность на сжатие спеченного BeO составляет 120 МПа и превосходит прочность на сжатие спеченных корунда, ZrO_2, шпинели, прочность которых в холодном состоянии в 2,5—3 раза превосходит прочность BeO. Изменение прочности оксида бериллия в зависимости от температуры видно по данным табл. 23.

Влияние плотности на предел прочности при сжатии BeO показано на рис. 38.

Установлено, что при повышении температуры обжига BeO до 1800—2000°C наблюдается значительный рост его отдельных кристаллов. По мере роста кристаллов снижаются все прочностные характеристики спеченного BeO. Предел прочности при растяжении оксида бериллия при нормальных температурах в 8—10 раз меньше, чем при сжатии, и составляет 120—150 МПа. Предел прочности при изгибе BeO высокой плотности с мелкой кристаллизацией зерен составляет около 300 МПа, а изделий с плотностью 2,8—2,9 г/см³ — 150 — 200 МПа. С повышением размера зерен этот показатель резко падает, как и с повышением температуры нагрева. По некоторым данным, этот показатель составляет, МПа: при 20°C — 182, при 550°C — 126, при 1000°C — 126 и при 1200°C — 98.

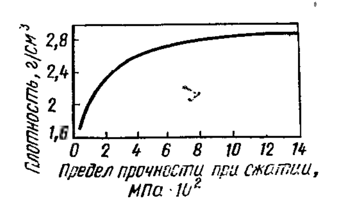


Рис. 38. Зависимость предела прочности BeO при сжатии от плотности

Модуль упругости изделий из поликристаллического ок-

сида бериллия с повышением плотности изделий возрастает. Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа составляет 2380°С, 10%-ное сжатие происходит при 2500°С, а полное разрушение — 2520±10°С.

Керамика из BeO имеет довольно высокую скорость ползучести, превышающую скорость ползучести при аналогичных условиях Al_2O_3, MgO, $MgO\cdot Al_2O_3$, ZrO_2 и др. Так, например, при 1240°С и напряжении 0,665 МПа скорость ползучести составила $2\cdot10^{-2}$ м/(м·ч). Скорость ползучести ε при различной температуре и напряжения (σ) можно определить из уравнения: $\lg\varepsilon = T - 12540/T + 2{,}5\lg\sigma$.

Теплофизические свойства. Теплоемкость спеченного BeO значительно возрастает с повышением температуры:

температура, °С . .	20	100	400	800	900
удельная теплоемкость, Дж/(г·К) . .	0,01	1,29	1,76	2,06	2,08

С дальнейшим повышением температуры BeO его теплоемкость повышается незначительно. Истинная молярная теплоемкость может быть вычислена по формуле, предложенной Келли:

$$C_p = 8{,}45 + 4{,}1^{-3}\,T - 3{,}17\cdot10^5\,T^{-2}.$$

Теплопроводность спеченного оксида бериллия при низких температурах превосходит теплопроводность других оксидных и керамических матералов в 7—10 раз. При нормальной температуре теплопроводность BeO превышает также теплопроводность ряда металлов (стали, никеля, молибдена, свинца и др.). Большая теплопроводность оксида бериллия является одним из его отличительных свойств. С повышением температуры, как и у подавляющего большинства оксидных материалов, теплопроводность довольно резко снижается, и в области высоких температур (1500—1800°С) различие в теплопроводности BeO и других оксидных материалов сокращается до отношения 1,5—2. Теплопроводность спеченного BeO очень сильно зависит от плотности материала. Изменение теплопроводности спеченного BeO плотностью 2,7—2,86 г/см³ и рассчитанной теоретической плотностью 3,01 г/см³ при разной температуре дано в табл. 24.

Нортон и Кингери предложили уравнение, по которому может быть подсчитана теплопроводность BeO в интервале температур 800—1800°С:

$$\lambda = (58{,}2/R) + 3\cdot10^{-29}\,T^8,$$

где T — абсолютная температура, К.

Таблица 24. **Зависимость теплопроводности поликристаллического оксида бериллия от плотности и температуры**

Теплопроводность при температуре, °С, Вт/(м·К)	Плотность, г/см³: 2,7—2,86	Плотность, г/см³: 3,01	Теплопроводность при температуре, °С, Вт/(м·К)	Плотность, г/см³: 2,7—2,86	Плотность, г/см³: 3,01
100	208	219	1000	19,2	20,3
200	164	174	1200	16,3	17,2
400	85	88	1400	15,4	16,2
600	44,5	46,5	1600	14,4	15,1
800	25,5	26,6	1800	14,7	15,4

Коэффициент линейного расширения монокристаллов BeO вследствие их анизотропности различен по главным осям и составляет при нормальной температуре по оси *a* $5{,}3\cdot10^{-6}\cdot°C^{-1}$ и по оси *c* $5{,}1\cdot10^{-6}\cdot°C^{-1}$. Поликристаллический спеченный BeO в зависимости от температуры имеет следующие значения коэффициента линейного расширения:

температура, °С .	100	200	400	600	800	1000
коэффициент линейного расширения, $10^{-6}\cdot°C^{-1}$.	5,4	6	7,2	7,7	8,4	8,9

С повышением температуры коэффициент линейного расширения BeO возрастает и при 2000°С составляет (15—15,5) $10^{-6}\cdot°C^{-1}$.

Термическая устойчивость BeO значительно выше, чем у всех оксидных материалов, и выше, чем у многих других керамических материалов. Изделия из BeO хорошо выдерживают воздушные теплосмены при охлаждении с 1500—1700°С холодным воздухом, а также выдерживают несколько теплосмен и в более жестких условиях водяного охлаждения.

Причиной такой термостойкости BeO состоит в очень большой теплопроводности BeO, благодаря которой температурный градиент в теле охлаждаемого или нагреваемого изделия незначителен по величине и длительности существования. Умеренный коэффициент линейного расширения и высокая механическая прочность также способствуют высокой термической стойкости. Введение небольшого количества (до 0,5%) добавок Al_2O_3 и ZrO_2 улучшает термостойкость BeO.

Летучесть спеченного оксида бериллия в вакууме, в сухом воздухе и большинстве газов (кроме галлоидо- и серосодержащих) практически не обнаруживается до 2000—2100°С. Однако в присутствии водяных паров летучесть паров BeO становится заметной даже при сравнительно низких температурах. При 1700—1800°С потеря в массе может достигать 50% и более за несколько часов. Продукты сгорания топлива, содержащие парообразную H_2O, также вызывают летучесть BeO. Летучесть в парах воды объясняется взаимодействием BeO и H_2O с образованием гидрата оксида. Скорость улетучивания зависит от содержания влаги воздуха или продуктов сгорания, температуры и давления пара. Улетучивание BeO обнаруживается также при обжиге изделий; оно доходит до 2—4% первоначальной массы изделий. Для определения летучести BeO предложена формула

$$\lg G = 9{,}84 - 37\,000\,T.$$

Электрофизические свойства. Чистый BeO — хороший диэлектрик вплоть до самых высоких температур. Диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 6{,}5$; $TK\ \varepsilon = 7 \cdot 10^{-4} \cdot {}^\circ C^{-1}$. Тангенс угла диэлектрических потерь составляет $4—5 \cdot 10^{-4}$ при частоте 900 кГц. Удельное объемное сопротивление BeO зависит от плотности материала, характера кристаллизации и особенно от наличия примесей. При 20°С оно равно, Ом·см: 10^{14-15}, при 1000°С — 10^8, при 1500°С — $2 \cdot 10^5$.

Радиационная устойчивость. Оксид бериллия в большей степени, чем какой-либо керамический материал, обладает способностью рассеивать нейтроны. Именно эта способность и определила применение оксида бериллия в атомных реакторах в качестве замедлителей нейтронов. Под воздействием радиоактивного излучения вследствие смещения ионов и возникновения дефектов в кристаллической решетке происходит изменение некоторых физических и теплофизических свойств BeO. В результате облучения меняется гексагональная решетка, причем отношение осей c/a увеличивается с 1,622 до облучения до 1,627 после облучения, при этом наблюдается удлинение образца на 0,1—0,2%. Наиболее заметно снижаются у облученного BeO теплопроводность (на 30—50%) и прочность (до 80% первоначальной). После термической обработки первоначальные свойства спеченного BeO почти полностью восстанавливаются.

Одной из особенностей BeO, ограничивающей возможность применения этого материала и сильно усложняющей технологию производства изделий, является токсичность. Наиболее токсичны растворимые соли бериллия (сульфат, фторид и др.), а также собственно оксид, особенно необожженный. Бериллиевые соединения поражают кожу, дыхательные пути, вызывая пневмонию, раздражают желудочно-кишечный тракт и нервную систему. Предельно допустимая концентрация бериллия в воздухе рабочих помещений в виде тех или иных соединений, утвержденная Министерством здравоохранения СССР, не должна превышать 0,001 мг/м³. Для обеспечения безопасности при работе с оксидом бериллия следует строго выполнять ряд особых мероприятий по технике безопасности, не допускающих заражения BeO.

Области применения изделий. Основные области применения керамики из BeO — ядерная энергетика и электроника. Спеченный оксид бериллия используют в качестве конструкционных элементов в обычных и высокотемпературных ядерных реакторах, в частности как замедлителя и отражателя. Оксид бериллия — хороший матричный материал для ядерного горючего. Тигли из BeO благодаря его химической инертности находят применение в металлургии редких металлов для плавки металлических бериллия, платины, тория, титана, урана и др., при этом допускается нагрев в вакуумных индукционных печах. Хорошие диэлектрические свойства BeO и вакуумная плотность определили его применение в электронной технике.

На основе оксида бериллия в СССР разработан вакуумно-плотный керамический материал, названный брокеритом. Он отличается однородной кристаллической структурой, по теплопроводности превосходит другие керамические материалы, используемые в электровакуумных приборах. Изделия из брокерита используют в особо мощных приборах СВЧ в качестве выводов энергии и теплоотводов различных радиоэлектронных устройств. Брокерит имеет следующие свойства.

Плотность, г/см³	2,88
Предел прочностн прн статнческом изгнбе, МПа	150
Коэффнцнент линейного расшнрення:	
в диапазоне 20—900°С	$(70—80)^{-7}$
tg δ при частоте, Гц:	
10^6	$3 \cdot 10^{-4}$
10^{11}	$6 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость	7

Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при температуре, °С:

20	10^{15}
300	$5\cdot10^{14}$

Разработана технология прозрачной керамики из BeO со светопропусканием до 80%. Изделия получали из порошков прокаленного сульфата бериллия с малыми добавками методом горячего прессования при 1400°С и давлении 200 МПа. Из BeO изготовляют керамику с пористостью до 82% (пенолегковес).

Периклазовая керамика (MgO)

Исходные материалы. MgO представляет собой белый легкий порошок, насыпная плотность которого 0,4 г/см³. Для изготовления изделий из MgO применяют оксид, полученный путем химической переработки магнийсодержащих минералов, главным образом магнезита. Один из источников получения чистого оксида магния — морская вода. Оксид магния высокой степени чистоты получают сжиганием металлического магния в кислороде.

Химическая промышленность выпускает несколько разновидностей технического оксида магния, отличающихся сырьевым источником и степенью чистоты. Однако эти чисто внешние признаки недостаточны при выборе того или иного сорта MgO для производства керамики. Стандарт не отражает химическую и термическую историю MgO. Оксид магния, полученный из разных магнийсодержащих материалов, существенно отличается по своим свойствам. Он имеет различную плотность, первоначальный размер кристаллов, различную степень гидратации и, что самое важное, различную активность при спекании.

Наиболее активный и легкоспекающийся оксид магния получают при разложении гидрата оксида магния. Такой оксид магния имеет очень мелкие кристаллы, сильно развитую поверхность. Оксид магния, полученный путем окисления металлического магния и особенно путем прокаливания хлористого магния, имеет сравнительно крупные плотные кристаллы и спекается значительно трудней, чем MgO, полученный из морской рапы. Химическая промышленность выпускает оксид магния по ГОСТ 4526—75 «чистый» и «чистый для анализа». Этот ГОСТ определяет только степень чистоты оксида магния, изготовленного из любого сырьевого источника.

Химические и физические свойства MgO. Оксид магния — единственное кислородное соединение магния; существует только в одной модификации и кристаллизуется в кубической системе. Кристаллическую форму оксида магния называют периклазом. Она имеет решетку типа каменной соли и постоянную, равную 0,42 нм. Плотность оксида магния 3,58 г/см³. Твердость периклаза 6. Температура плавления 2800°С. Теплота образования оксида магния из элементов 613 кДж/моль. Энергия решетки 39 мДж/моль. Поверхностная энергия при 0°С — 1,09 Дж/м². Показатель преломления 1,736. Средняя удельная теплоемкость MgO при 100, 500 и 1500°С соответственно 0,975; 1,09 и 1,22 кДж/(г·°С).

По своим химическим свойствам оксид магния — основной оксид и, как следствие этого, соединяется со всеми кислотными оксидами. Растворим в неорганических кислотах (частично в воде). Обожженный при высоких температурах, а также электроплавленый MgO противостоит действию органических кислот, кислотных газов и почти нерастворим в воде, однако подвержен действию водяного пара.

Технология изготовления изделий из MgO. Технологические методы производства изделий из чистого MgO имеют свои особенности, связанные с химическими свойствами этого оксида.

Растворимость MgO в воде и в самых слабых кислотах исключает применение некоторых методов переработки и оформления изделий, применяемых при изготовлении изделий из других оксидов. Растворимость MgO в кислотах исключает весьма эффективный помол в металлических мельницах металлическими шарами, так как при отмывке кислотой от намола железа MgO будет растворяться вместе с железом.

Гидратация MgO ограничивает возможность его тонкого помола в водной среде. Гидратация сильно возрастает с повышением дисперсности в процессе помола и температуры.

Растворимость MgO в кислотах исключает литье водных суспензий кислых сред. Однако литье из щелочной суспензии вполне возможно, а из кислой — только при использовании электроплавленого MgO. У электроплавленого MgO все перечисленные особенности выражены значительно слабее, поэтому возможны практически все методы переработки, свойственные непластичной технологии.

Изделия из MgO изготовляют методами, основанными на пластификации MgO органическими или неорганическими связками. Преимущественно распространен метод прессования. Используют также методы литья под давлением горячих шликеров, гидростатического прессования, литья из щелочных и водных суспензий.

Независимо от того, какой метод изготовления изделий принят, оксид магния предварительно обжигают и тонко измельчают, причем обжигают MgO для снижения усадки в изделии, декарбонизации и дегидратации (при длительном хранении образуется карбонат, так как MgO активно поглощает CO_2 и гидратируется за счет влаги, находящейся в воздухе).

Общая потеря массы часто достигает 10—15%, а иногда и больше. Оптимальная температура предварительного обжига оксида магния зависит от химической истории MgO, его чистоты и может находиться в пределах 1000—1300°С.

С увеличением температуры обжига происходят рост элементарных кристалликов MgO, соответственное уменьшение удельной поверхности в единице объема, а также снижение поверхностной энергии кристаллов периклаза. Все это приводит к ухудшению спекания изделий, повышению температуры обжига и снижению их относительной плотности.

Наиболее распространенная температура предварительного обжига 1300°С. При этой температуре размер отдельных кристаллов не превышает 2—3 мкм, наблюдается минимальная гидратация MgO, сохраняется высокая интенсивность измельчения порошка, и что самое важное, сохраняется относительно активная способность к спеканию.

Предварительно обжигают MgO в виде отпрессованных под давлением 50 МПа брикетов и реже насыпью в капселях. Измельчают MgO не более 1 ч в вибромельницах сухим способом. Электроплавленый MgO можно размалывать и в шаровых мельницах в водной среде. Форма изделий и предъявляемые к ним требования определяют технологическую и экономическую целесообразность применения того или иного метода.

При прессовании изделий с последующим их обжигом до предельного плотного состояния рекомендуется вводить в массу 2%-ный раствор $MgCl_2$, парафин с поверхностно-активным воском или олеиновой кислотой. Хорошие результаты дает пластификация сульфитно-целлюлозной бардой.

При обжиге отпрессованных изделий достигается весьма высокая относительная плотность (0,95—0,96). Этот способ широко применяют при изготовлении изделий из оксида магния зернистого строения. В этом случае используют электроплавленый MgO или шамот, изготовленный из спекшегося MgO с максимальной плотностью. Благодаря хорошим литейным свойствам горячих шликеров методом литья под давлением изготовляют самые разнообразные изделия. Изделия из MgO обычно обжигают при 1700—1750°С в печах самых разных конструкций. Среда обжига, очевидно, не оказывает существенного действия на процесс спекания, прочностные и другие свойства изделий.

Спекание MgO сопровождается рекристаллизацией, т. е. ростом зерен периклаза и уплотнением оксида. Установлено, что наибольшее влияние на спекание периклаза оказывают добавки тех веществ, которые обладают способностью образовывать с MgO твердые растворы внедрения или замещения. Среди этих добавок наиболее эффективное действие оказывают TiO_2 и ZrO_2. Введение до 1% оксидов Al, Cr, Fe также оказывает положительное влияние, однако в большем количестве эти добавки образуют шпинели, которые, наоборот, препятствуют спеканию.

Спекание и рост кристаллов MgO в очень большой степени зависят от химической подготовки оксида. Наиболее активно спекается MgO, полученный путем разложения гидрата, значительно хуже — полученный разложением хлоридов, аксалатов, а также окислением металлического магния. Спекание особо чистого MgO (с содержанием 99,99% MgO) протекает несколько иначе, чем MgO технической чистоты. При 1600°С и выдержке 1,5 ч он достигает 96—98% теоретической плотности (т. е. его плотность составляет 3,42—3,49 г/см^3). При введении в такой оксид 0,2% диоксида циркония теоретическая плотность достигается при 1320°С и выдержке 1,5 ч. Спеканию MgO способствуют также добавки Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, TiO_2 и др.

Свойства спеченного MgO. Наиболее важным свойством спекшегося оксида магния является его высокая температура плавления — 2800°С, которая, казалось, позволяла бы применять этот широко распространенный в природе материал при самых высоких температурах. Од-

нако оксид магния обладает рядом таких свойств, которые не дают возможности это сделать. Во-первых, оксид магния способен гидратироваться не только в воде, но и на воздухе при нормальном содержании водяных паров. Даже электроплавленый оксид магния подвержен гидратации. При высоких температурах гидратация усиливается. Во-вторых, MgO обладает повышенной летучестью, особенно в восстановительной среде и в вакууме. Практически температура его применения в атмосферных условиях составляет 2000—2200°С, а в восстановительной среде и вакууме — около 1700°С. В-третьих, MgO характеризуется низкой термостойкостью из-за высокого коэффициента линейного расширения и сравнительно небольшой теплопроводности. Такая совокупность неблагоприятных свойств не позволяет реализовать основное достоинство этого материала — высокую температуру плавления, что, естественно, ограничивает области его применения.

Механические свойства. По своим прочностным свойствам спеченный оксид магния как при низких, так и при высоких температурах несколько уступает корунду и диоксиду циркония. Предел прочности при сжатии плотных, хорошо спеченных образцов составляет обычно 1200—1500 МПа и может колебаться в зависимости от условий изготовления.

Характерно, что в области средних температур (400—700°С) наблюдается упрочнение. Прочность керамики из MgO с мелкой кристаллизацией ($\sigma_{изг}$) достигает 130—140 МПа, а горячепрессованной — 250 МПа. Модуль упругости MgO при нормальной температуре составляет около $2{,}9\cdot10^5$ МПа и линейно снижается до $0{,}3\cdot10^5$ МПа при 1300°С. Модуль сдвига при 20°С — $0{,}79\cdot10^5$ МПа, коэффициент Пуассона — 0,36. Керамика из MgO подвержена значительной ползучести уже при 1300—1400°С. Ползучесть зависит от температуры, приложенного напряжения и размеров кристаллов периклаза. С увеличением размеров кристаллов ползучесть, как правило, снижается.

Теплофизические свойства. Истинная теплоемкость MgO может быть вычислена по формуле, предложенной А. Ф. Капустинским:

$$C_p = 10\cdot86 + 1,197\cdot10^{-3}\,T - (2,087\cdot10^5/T^2).$$

Экспериментально определенная средняя удельная теплоемкость оксида магния в зависимости от температуры составляет:

температура, °С . .	100	300	500	700	1900	1100	1300	1500	1700	1800
теплоемкость, Дж/г	0,98	1,04	1,08	1,13	1,17	1,18	1,2	1,22	1,23	1,24

Коэффициент линейного расширения MgO значительно больше, чем такой же показатель других оксидов (кроме CaO). Хорошо спекшийся MgO (плотностью 3,4—3,42 г/см³) имеет следующие его значения при разных температурах:

температура, °С . .	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
коэффициент линейного расширения, $\alpha\cdot10^{-6}$ . .	11,7	11,8	12,1	12,6	12,8	12,9	13,4	13,6	14	14,2

Теплопроводность MgO по сравнению с теплопроводностью других оксидных материалов имеет среднее значение. С увеличением температуры до 1400—1500°С он постепенно снижается, а затем опять медленно возрастает (табл. 25).

Теплопроводность спеченного MgO, Вт/(м·°С), может быть рассчитана по формуле, справедливой в интервале температур 0—1800°С:

$$\lambda = 20,3/T + 3\cdot10^{-29}\,T^8.$$

Термическая стойкость изделий из оксида магния низкая, так как MgO обладает большим коэффициентом расширения, сравнительно небольшой теплопроводностью и относительно низкой прочностью на разрыв. При равных условиях резкого охлаждения одинаковые по форме и размерам изделия из MgO выдерживают в 5—

Таблица 25. **Изменение теплопроводности MgO в зависимости от температуры и пористости**

Истинная пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·°С), при температуре, °С								
	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
2,8—7,1 (расчетная)	27,8	15,5	11,2	8,1	6,7	5,8	5,8	6,5	9
при 0%	28,4	16,5	11,8	8,5	7	6	6	6,9	9,4

10 раз меньше теплосмен, чем изделия из Al_2O_3, и в 50—100 раз меньше теплосмен, чем изделия из BeO.

Температура начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа образцов с относительной плотностью 95—96%, определенная в вакууме, составляет 2300°С. Как указывалось, MgO при высоких температурах летуч, при 2000°С испаряется до 40% его массы. Скорость испарения MgO в вакууме при высоких температурах составляет:

температура, °С	1700	1800	2000
скорость испарения, г/(см³·с)	$5{,}95\cdot10^{-7}$	$4{,}26\cdot10^{-6}$	$3{,}5\cdot10^{-5}$

В среде гелия скорость испарения несколько снижается.

Электрофизические свойства. Оксид магния — хороший изолятор. Его кристаллы обладают ионной проводимостью. Диэлектрическая постоянная поликристаллического спеченного MgO 8—9. Удельное объемное сопротивление MgO в большой степени зависит от чистоты материала и при низких и средних температурах может отличаться на 2—3 порядка, при 20°С составляет 10^{-13}—10^{-15} Ом·см. Удельное объемное сопротивление спектрально чистого MgO в окислительной среде имеет следующие значения:

температура, °С .	800	900	1000	1100	1200
удельное объемное сопротивление, Ом·см	$4\cdot10$[illegible]	$1{,}2\cdot10^{10}$	$7{,}1\cdot10^{9}$	$6{,}3\cdot10^{7}$	$7{,}4\cdot10^{6}$
температура, °С .	1300	1400	1500	1600	
удельное объемное сопротивление, Ом·см	$1{,}1\cdot10^{6}$	$2{,}1\cdot10^{5}$	$5\cdot10^{4}$	$1{,}3\cdot10^{4}$	

Области применения изделий. Применение изделий из MgO определяется его химической природой. Изделия хорошо противостоят различным щелочным средам и расплавам и плохо — кислым. В тиглях из MgO можно с высокой степенью чистоты плавить металлы, которые не восстанавливают MgO, например железо, цинк, алюминий, олово, медь, а также тяжелые редкоземельные металлы. Изделия из зернистых масс можно применять для футеровки высокотемпературных печей и аппаратов, работающих при температуре до 2000°С на воздухе или даже в парах щелочных металлов.

Прозрачная керамика из MgO. Получают такую керамику в основном методом горячего прессования, реже при обычном спекании из высокодисперсных порошков высокой чистоты. Для снижения температуры горячего прессования и спекания вводят 0,1—5% фтористых добавок (LiF, NaF, NH_4F). Светопропускание в видимой части и ИК-области спектра до 80%, плотность 3,58 г/см³, коэффициент преломления 1,71.

По прочностным характеристикам прозрачная керамика из MgO уступает прозрачному корунду, но по прозрачности несколько превосходит его. $\sigma_{изг}$ составляют: при 25°С — 134 МПа, при 500°С — 91, при 900°С — 44 МПа. Коэффициент линейного расширения в интервале 25—400°С может быть (12—12,7) $10^{-6}\cdot°С^{-1}$. Теплопроводность α, Вт/(м·°С), равна при 25°С—25, при 300°С — 20.

Прозрачная керамика из MgO рассматривается как перспективный материал вследствие высокого прямого светопропускания, малой плотности, повышенной теплопроводности и хорошей химической стойкости к парам щелочных металлов. Однако ее способность к гидратации, выражающаяся в потемнении полированной поверхности, летучести при высокой температуре, и сравнительно невысокая механическая прочность ограничивают возможности использования этого материала.

Керамика из оксида кальция

Оксид кальция кристаллизуется в кубической решетке типа калийной соли с константой решетки 0,4799 нм. Плотность 3,35 г/см³, твердость по минералогической шкале 4,5. Показатель преломления 1,837. Температура плавления 2570±1°С. Теплота образования из элементов 613 Дж/моль.

Оксид кальция — один из распространенных в природе высокоогнеупорных оксидов. Это единственное кислородное соединение кальция. Однако изделия из технически чистого оксида кальция не могут широко использоваться в технике, так как оксид кальция легко гидратируется и разрушается даже на воздухе при нормальной температуре. Многочисленные попытки предотвратить гидратацию оксида кальция не увенчались успехом. Достигнуто лишь замедление этого процесса.

Для повышения устойчивости изделий из оксида кальция были опробованы различные добавки в разном количестве и вариантах. Несколько предохраняют CaO от гидратации добавки, образующие на поверхности изделия из CaO легкоплавкие эвтектики. В некоторых случаях устойчивость на воздухе достигает нескольких месяцев. Оксид кальция обладает резко выраженными ос-

новными свойствами, высокой термодинамической устойчивостью, хорошей устойчивостью против многих расплавленных металлов. Благодаря этим свойствам из CaO изготовляют тигли для плавки металлов большой чистоты, в частности платины и урана.

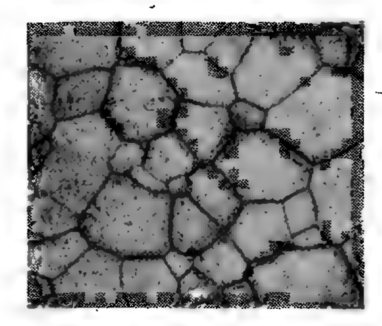
Механические свойства керамики из оксида кальция сравнительно невысоки. Предел прочности при изгибе при нормальной температуре не превышает 100 МПа. Коэффициент линейного расширения керамики из CaO при 20°С — 10,2, но при 1400—1500°С возрастает до $14,5 \times 10^{-6} \cdot °C^{-1}$. Теплопроводность плотной CaO при 20°С 15,3 Вт/(м·°С), при 1000°С — 5 Вт/(м·°С).

Технология изготовления изделий из CaO предусматривает спекание брикета из порошкообразного CaO для предотвращения усадок изделий при их обжиге. После помола обожженного брикета из зернистого порошка с неводной органической связкой прессуют тигли при давлении 50—70 МПа. Температура обжига изделий из CaO 1650—1700°С. Готовые изделия в целях предохранения их от гидратации рекомендуется покрывать органическими водонепроницаемыми пленками. Предпочтительней использовать свежеобожженные изделия.

Керамика из оксида иттрия и его соединений

Исходные материалы. В промышленности Y_2O_3 изготовляют из оксалата иттрия путем его прокаливания при 900°С. Выпускают марки ИТО-1, ИТО-2 по ТУ-48-4-191-72 и для люминофоров. Порошки весьма чистые (содержат 0,015—0,001% примесей). Порошки Y_2O_3, состоящие из бесцветных кристаллов размером 1—2 мкм, образуют агрегаты размером до 20 мкм. Удельная поверхность порошков 10—20 м²/г.

Химические и физические свойства. Оксиды иттрия Y_2O_3 — наиболее устойчивое кислородное соединение иттрия. Полиморфных превращений до 2300°С не имеет. Бесцветные кристаллы кристаллизуются в объемно-центрированной кубической решетке Mn_2O_3 с параметром 1,066 нм. Плотность Y_2O_3 — 5,03 г/см³. Показатель преломления 1,91—1,915. Температура плавления 2410—2415°С; температура кипения 4300±300°С. Удельная теплоемкость Y_2O_3 (чистота 99,9%) составляет 105 кДж//кг·°С) при температуре до 1000°С. Стандартная теплота образования (энтальпия) $H^0_{298} = 1910$ кДж/моль, изобарный потенциал $\Delta Z_{298} = 1820$ кДж/моль. При нагревании на воздухе оксид иттрия стабилен до температуры плавления, но в среде водорода восстанавливается при температуре около 2000°С. В воде Y_2O_3 нерастворим, но растворяется в минеральных кислотах, к щелочам устойчив.



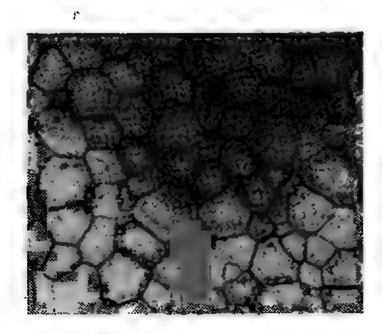


Рис. 39. Прозрачная керамика состава Y_2O_3 (90%) и ZrO_2 (10%). Преобладающий размер кристаллов 30—40 мкм

Рис. 40. Прозрачная керамика состава Y_2O_3 (94%) и HfO_2 (6%). Преобладающий размер кристаллов 15—20 мкм

Технология изготовления изделий. Изделия из Y_2O_3 изготовляют в основном методами сухого и горячего прессования. Особенность порошков Y_2O_3 — их плохая прессуемость и спекаемость, что связано с агрегатным строением пористых частиц Y_2O_3. При дополнительном помоле порошков, когда происходит разрушение агрегатов, температура обжига снижается на 200—250°С и усадка изделия в обжиге понижается до 16—17%. Керамика, полученная из активных порошков Y_2O_3 путем разложения ряда солей, при оптимальных условиях прессования и обжига имеет относительную плотность до 98%.

Плотность керамики из Y_2O_3 может быть доведена до близкой к теоретической путем введения добавок ThO_2, HfO_2 и ZrO_2 и обжига его в вакууме или среде водорода при температурах до 2000°С. Введенные добавки выделяются на границах зерен Y_2O_3, препятствуя росту кристаллов. Такая керамика — твердый раствор 10% (мол.) ThO_2 в 90% Y_2O_3 (рис. 39, 40).

Свойства керамики из оксида иттрия находятся в зависимости от чистоты материала, плотности изделия, степени кристаллизации.

Механические свойства. Предел прочности при изгибе спеченной керамики плотностью 95—98% составляет

100—120 МПа, а полученной прессованием — 260—290 МПа. Модуль упругости при 20°С равен $1 \cdot 10^5$ МПа, при 1500°С — $1,5 \cdot 10^5$ МПа. Температура начала деформации под нагрузкой чистого Y_2O_3 2250°С.

Электрофизические свойства. Y_2O_3 — хороший изолятор. Удельное объемное сопротивление составляет при 20°С — 10^{13}, при 1500°С — 10^3 Ом·см. Диэлектрическая проницаемость при 20°С и частоте (0,5—1,5) 10^6 Гц равна 14.

Теплофизические свойства. Теплопроводность керамики из Y_2O_3 сравнительно невелика — 8,5 Вт/(м·°С), т. е. в 3—3,5 раза меньше, чем корунда. Коэффициент линейного расширения, по разным данным, в пределах 20—1600°С составляет (7,9—9,3) $10^{-6} \cdot °C^{-1}$. Термическая стойкость керамики из Y_2O_3 невысока.

Керамика из Y_2O_3 с теоретической плотностью является прозрачной и называется «иттралокс». По светопреломлению она близка к стеклу, пригодна для эксплуатации при температуре до 1800°С. Светопропускание такой керамики в видимой части спектра 78—80%, а в ИК-области (5—6 мкм) 85—90%.

Иттралокс характеризуется однородной кристаллической структурой. Размер отдельных кристаллов 10—50 мкм. Благодаря тому, что Y_2O_3 кристаллизуется в кубической системе, рассеивание света незначительное, а светопропускание высокое. Для изготовления прозрачной керамики из Y_2O_3 применяют исходные порошки высокой степени чистоты.

Литературные данные свойств иттралокса

Состав	90% Y_2O_3+ +10% ThO_2
$T_{плавл}$, °С	2400
Плотность, г/см³	5,3
Твердость по Моосу	7,2
$\sigma_{разр}$, МПа	120
Коэффициент Пуассона	0,295
Модуль упругости, МПа·10^4	0,176
Коэффициент линейного расширения при 20—900°С, 10^{-6}	7,9
Максимальная рабочая температура, °С	1800
Удельная теплоемкость, кДж/(г·°С)	0,102
Теплопроводиость, Вт/(м·К)	8,5
ε (10^6 при частоте, Гц)	12
tg δ (10^6 » » Гц)	$1 \cdot 10^{-4}$
Удельное электросопротивление, Ом·м, при температуре, °С:	
500	$8 \cdot 10^{10}$
900	$1 \cdot 10^6$
Коэффициент преломлення	1,92
Светопропусканне λ=0,3—7 мкм, %	80

Области применения. Положительные свойства керамики из оксида иттрия позволили весьма быстро найти использование его в технике. Области применения его продолжают расширяться: это электровакуумная техника (катоды), атомная энергетика (контейнерный материал), тигли для восстановления урановых соединений, стабилизации ZrO_2, конструкционный материал и др. Особенно ценными оказались свойства прозрачной керамики из Y_2O_3 для применения ИК-окон летательных аппаратов, так как она прозрачна в широком диапазоне волн (0,25—10,1 мкм), в качестве смотровых окон высокотемпературных печей и в ряде других случаев. Считается, что по прозрачности в видимой части спектра прозрачная керамика из Y_2O_3 — наилучшая из прозрачных оксидных материалов. Прозрачная керамика из оксида иттрия, модифицированная оксидами некоторых РЗЭ, может быть использована для изготовления люминесцентных экранов.

Керамика из соединений иттрия

Оксид иттрия образует несколько соединений, на основе которых могут быть изготовлены керамические изделия. Такими соединениями являются иттриевый гранат $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, скандат иттрия $Y_2O_3 \cdot Sc_2O_3$.

Алюмоиттриевый гранат (ИАГ) кристаллизуется в кубической системе, имеет плотность 4,55 г/см³, температуру плавления 1930±20°С, удельную теплоемкость 0,59—0,63 кДж/(кг·К), коэффициент линейного расширения (20—1400°С) $8,9 \cdot 10^{-6}$, твердость по Моосу 8,5, диэлектрическую проницаемость 11,7. Керамика из ИАГ с некоторыми добавками может быть получена путем обжига при 1800°С. Она обладает достаточно высокой прочностью (190 МПа при изгибе), удовлетворительной термической стойкостью, является хорошим диэлектриком. Обладает высокой химической стойкостью. Из ИАГ получена прозрачная керамика, однако ее светопропускание невелико.

Керамика из диоксида тория

Диоксид тория (ThO_2) — оксид, имеющий наиболее высокую температуру плавления — 3050°С. Торий относится к числу рассеянных элементов. Он обладает радиоактивными свойствами, и это в значительной степени ограничивает его применение в технике. ThO_2 — единственное кислородное соединения тория, не имеющее модифика-

ционных форм. В технике диоксид тория получают из торийсодержащих минералов — торита $ThSiO_4$, торогуммита $Th(SiO_4)$ и др., а также из монацитовых песков, в состав которых входит до 15—18% ThO_2. Диоксид тория кристаллизуется в кубической системе типа флюорита. Константа решетки равна 0,559 нм, расстояние между атомами тория и кислорода составляет 0,2414 нм.

Технология изготовления изделий из ThO_2 аналогична технологии изготовления изделий из других непластичных оксидов. Исходный диоксид тория обычно предварительно обжигают при 1500°С. Измельчать ThO_2 рекомендуется стальными шарами (как наиболее тяжелыми) в стальных мельницах с последующей отмывкой соляной кислотой. Изделия можно изготовлять прессованием и литьем водных или парафиновых шликеров. В связи с большой плотностью диоксида тория необходимы особые меры по созданию устойчивых против расслаивания шликеров: в водные шликеры вводят клеящие и стабилизирующие добавки, а в парафиновых шликерах очень тонко измельчают порошок ThO_2.

Диоксид тория обжигают при 1800—2000°С, в этом случае изделия приобретают плотность 9,5—9,6 г/см³. Для снижения температуры обжига вводят добавку CaO, которая образует твердый раствор с ThO_2, не изменяя кубическую структуру диоксида тория. При введении 10 мол. % CaO была достигнута плотность, соответствующая 97% теоретической.

Диоксид тория — один из наиболее тяжелых высокоогнеупорных оксидов, его плотность 9,69 г/см³. Механическая прочность спеченного диоксида тория аналогична другим оксидам. Коэффициент линейного расширения ThO_2 в интервале 25—1500°С составляет $10{,}4 \cdot 10^{-6}$. Теплопроводность ThO_2 невелика; она составляет, Вт/(м·°С): при 100°С — 10,1; при 1000°С — 3,3; при 1400°С — 2,4. Термическая стойкость изделий из ThO_2 в связи с малой теплопроводностью, сравнительно большим коэффициентом линейного расширения и малой прочностью на разрыв невысока. ThO_2 — это основной оксид, не взаимодействующий со щелочами и щелочными расплавами. Спеченный ThO_2 нерастворим в кислотах.

Высокая огнеупорность ThO_2 позволяет использовать изделия из него при температуре до 2700°С. В тиглях из ThO_2 плавят осмий, платину, родий, иридий и другие тугоплавкие металлы. ThO_2 используют также в ядерной энергетике. Так как ThO_2 радиоактивен и токсичен, необ-

ходимо при работе с ним соблюдать соответствующие правила техники безопасности.

Кварцевая керамика

Кварцевая керамика — это условное распространенное название изделий, полученных методами керамической технологии из кремнезема в некоторых его модификациях. В качестве исходного материала при получении кварцевой керамики применяют прозрачное кварцевое стекло, полученное из горного хрусталя ($SiO_2 \geqslant 99{,}9\%$), непрозрачное кварцевое стекло — плавленый кварц, полученный из кварцевых песков ($SiO_2 \geqslant 99{,}5\%$), синтетические разновидности аморфного кремнезема ($SiO_2 \geqslant 99{,}999\%$). Часто применяют отходы или брак производства кварцевого стекла, что рационально решает проблему их утилизации.

Кварцевая керамика — это единственный керамический материал, основу которого составляет не кристаллическая, а стекловидная фаза. В этом и состоит условность ее принадлежности к керамическим материалам. Однако то обстоятельство, что многие свойства изделий из SiO_2 близки к свойствам некоторых видов керамики, а также то, что технология ее изготовления осуществляется по схеме керамического производства, делает этот материал родственным технической керамике. Изготовлению изделий из кварцевого стекла по керамической технологии, т. е. путем спекания отформованного изделия из порошка кварцевого стекла, способствовали технологические трудности при формовании изделий методом стекольной технологии ввиду большой вязкости расплава кремнезема даже при 2000°С.

Кварцевая керамика обладает рядом ценных свойств: исключительно высокой термостойкостью благодаря низкому коэффициенту линейного расширения, хорошей химической устойчивостью, благоприятными и стабильными электрофизическими свойствами. Для изготовления изделий кварцевой керамики практически пригодны все методы керамической технологии, включая горячее прессование. Однако наибольшее распространение получили методы прессования и особенно водного литья шликеров в гипсовые формы.

На практике применяются преимущественно одностадийный метод получения суспензии кварцевого стекла и способ дополнительной их стабилизации посредством механического гравитационного перемешивания (в барабанах

шаровых мельниц без мелющих тел), позволяющий получать литейные системы с аномально низкой вязкостью. При литье на основе таких суспензий можно получить отливку с пористостью 10—15%, низкой (до 0,2—0,4%) усадкой при сушке и высокой механической прочностью ($\sigma_{сж}$ до 50—80 МПа).

Важное значение в современной технике имеет пористая кварцевая керамика. По пенному методу может быть получена керамика с пористостью 80—85%. В технологии кварцевой керамики, как плотной, так и пористой, особо важное значение имеет обжиг. При температуре около 1200°С начинается процесс кристаллизации кварцевого стекла. Образуется высокотемпературная α-форма кристобалита. При охлаждении α-форма переходит в низкотемпературную β-форму (180—270°С). Этот переход сопровождается уменьшением объема на 5,2% и соответственно повышением истинной плотности с 2,21 до 2,33 кг/(м^3·10^{-3}).

Происходящее объемное изменение вызывает повышенные внутриструктурные напряжения, которые приводят к частичному или даже полному разрушению изделия. При частичной кристобалитизации, которая, как правило, начинается с поверхности изделия и поверхности воздухопроницаемых пор, происходит снижение прочности и термической стойкости.

Сложность обжига кварцевой керамики состоит в том, что процесы спекания и кристобалитизации совпадают по температуре. Поэтому режим обжига, т. е. температура, скорость подъема температуры, время выдержки, должен быть выбран с учетом плотности сырого изделия, степени дисперсности порошка. Как правило, более плотные и тонкодисперсные заготовки позволяют вести обжиг при несколько повышенных температурах (до 1350°С). Усадка в обжиге кварцевой керамики составляет 3.5—5% в зависимости от плотности сырца. Крупнозернистые массы имеют минимальную усадку (0,2—0,5%).

Коэффициент линейного расширения кварцевой керамики (около 0,5·10^{-6} °С$^{-1}$ в интервале 20—900°С) низкий, т. е. более чем на порядок ниже, чем этот показатель у других оксидных материалов. Именно этим обусловлена высокая термостойкость кварцевой керамики. Кроме того, если механическая прочность остальных типов оксидной керамики с ростом температуры понижается, то кварцевой — повышается, что обусловливается возрастающей ролью вязкого течения материала. Основные характеристики кварцевой керамики приведены в табл. 26.

Таблица 26. **Некоторые свойства кварцевого стекла и кварцевой керамики**

Свойства	Кварцевое стекло	Кварцевая керамика	
		плотная	пористая
Плотность кажущаяся, кг/(м^3·10^{-3}), при 20°С	2,21	1,8—2,2	0,34—0,9
Пористость истинная, %	0	20—0,5	85—60
Предел прочности при 20°С:			
при сжатии, МПа	500—1000	250—500	3—13
» изгибе ударном, Дж/м^2	0,85—1,5	0,8—1,6	—
» изгибе, МПа	70—80	20—70	—
Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot °C^{-1}$	0,54	0,54	0,54
Теплопроводность Вт/(м·К), при 20°С	1,4—1,5	0,7—1,4	0,16—0,35
Диэлектрическая проницаемость при температуре, °С:			
20	3,7	3—3,7	1,15—1,75
1000	3,8	3,1—3,8	—
Тангенс угла диэлектрических потерь, $tg\delta$ 30 КГц—10МГц:			
при 20°С	6·10^{-4}	6·10^{-4}	—
при 1200°С	8·10^{-2}	8·10^{-2}	—

Специфика свойств кварцевой керамики обусловливает и области ее применения. В случае многократного использования изделий из нее максимальная температура службы не должна превышать 1200—1300 °С. При однократном и кратковременном применении она может быть повышена до 1600—1700 °С.

Кварцевую керамику применяют в качестве теплоизоляционных элементов в тепловых агрегатах, в качестве труб для подач расплавленного алюминия, форм при литье металлов и др. Однако наиболее эффективно применение кварцевой керамики в ряде новых областей науки и техники. Согласно данным США, кварцевую керамику применяют для изготовления обтекателей и различных составных элементов ракетной и космической техники. В этом случае кроме высокой термостойкости используется еще одно ценное свойство кварцевой керамики — незначительное увеличение диэлектрической проницаемости ε с ростом температур.

Керамика из оксида урана

Уран — радиоактивный делящийся элемент. Его значение в технике определяется применением собствеино

металла или его соединений в ядерной энергетике. С кислородом уран образует оксиды различной степени окисления: UO_2, UO_4, U_3O_7, U_2O_5, U_3O_8, UO_3. Высокотемпературной формой является диоксид урана UO_2, имеющий температуру плавления 2872±22 °С. Другие оксиды разлагаются при сравнительно низкой температуре (UO_3— 450°С, U_3O_8 — 1450°С).

Для изготовления технических изделий практическое значение имеет UO_2. Технический диоксид урана получают химической переработкой урановых руд, в первую очередь минерала уранита, содержащего 50—60% UO_2, и урановой смоляной руды. Чистый кристаллический диоксид урана — порошок коричневого цвета плотностью 10,9 г/см³. При наличии примесей цвет UO_2 меняется до черного, UO_2 обладает гранецентрированной кубической решеткой типа флюорита.

UO_2 имеет сильно выраженные основные свойства. Он нерастворим в соляной кислоте (за исключением дымящей), но хорошо растворяется в азотной кислоте, и смеси азотной и плавиковой кислот. С NaOH не реагирует, но реагирует с перекисью натрия, при этом образуется Na_2UO_4. С Al_2O_3, MgO, BeO не взаимодействует до 1800°С.

Диоксид урана устойчив до температуры плавления только в чистом водороде или вакууме. При нагревании на воздухе до 600°С UO_2 окисляется до U_3O_8. Поэтому использовать изделия UO_2 можно только в восстановительной или нейтральной среде. По этой же причине изделия из UO_2 спекают в среде инертного газа или в вакууме. Тонкодисперсный UO_2 обладает пирофорными свойствами, сгорая до U_3O_8.

Диоксид урана — непластичный материал, и изделия из него могут быть изготовлены методами, характерными для непластичных материалов: прессованием с органическими связками, шликерным литьем и протяжкой. Для прессования изделий из него необходимо давление примерно 70 МПа. Литье из водной суспензии осуществляется в гипсовые формы с pH суспензии 2—3. Суспензию подготавливают путем помола UO_2 в стальной мельнице стальными шарами с последующей отмывкой соляной кислотой. Стержни изготовляют гидростатическим прессованием или протяжкой.

Обжигают изделия из UO_2 в вакууме или в среде нейтрального газа при 1750°С. Окисление UO_2 недопустимо также потому, что оно сопровождается объемными изменениями при переходе UO_2 в U_3O_8, плотность которых соответственно равна 10,97 и 8,39 г/ см³. Введением некоторых добавок, повышением дисперсности порошка UO_2 и подбором газовой защитной среды температура обжига изделий может быть снижена на 300—400 °С.

Прочностные свойства спеченного UO_2 довольно высоки и находятся на уровне показателей прочности других оксидов, например Al_2O_3, BeO. Термическая стойкость изделий из UO_2 невелика, что связано с довольно высоким коэффициентом линейного расширения ($10\cdot10^{-6}$ в интервале 0—1000°С). По электрофизическим свойствам UO_2 — полупроводник «дырочного» типа.

Диоксид урана широко применяют как реакторное топливо в виде тепловыделяющих элементов в реакторах различных типов. Установлено, что UO_2 — наиболее приемлемое ядерное горючее в энергетических реакторах. UO_2 может быть либо в диспергированном виде в керамических или металлических матричных системах, либо в виде изделий — дисков, брусков, стержней, таблеток и др. Спеченный UO_2 используют в качестве ядерного горючего в реакторах атомных ледоколов и в других целях. Работа с UO_2 связана с вредным воздействием радиоактивного излучения, поэтому при работе с UO_2 необходимо строго соблюдать меры предосторожности и техники безопасности.

§ 2. Керамика на основе силикатов и алюмосиликатов

Силикаты и алюмосиликаты составляют основу большого количества технических керамических материалов. К этому классу материалов принадлежит керамика муллитовая и муллитокорундовая, клиноэнстатитовая (стеатитовая), форстеритовая, кордиеритовая, цирконовая, цельзиановая, литийсодержащая (сподуменовая). Перечисленные виды керамики изготовляют с применением природного сырья и частично искусственного.

Муллитовая и муллитокорундовая керамика

Муллит классического состава 3:2 имеет формулу $3Al_2O_3\cdot2SiO_2$ и содержит 71,8% Al_2O_3 и 28,2% SiO_2. Кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами, нм: a=0,7584, b=0,7693, c=0,577. Температура плавления 1910°С. Плавится конгруэнтно. Истинная плотность 3,15—3,18 г/см³. Среднее значение коэффициента

линейного расширения $6,2 \cdot 10^{-6} \cdot {}^{\circ}C^{-1}$. Расширение анизотропно по осям $a=5,2$, $b=7,1$, $c=2,4 \cdot 10^{-6}$ в интервале 25—850°C. Теплопроводность (средняя) 3—3,5 Вт/ /(м·°C).

Чистый муллит с минимальным содержанием примесей может быть получен только путем синтеза из высокочистых и высокодисперсных оксидов кремния и алюминия или химическими методами соосаждения из солей с последующей термообработкой. Благодаря хорошей механической прочности и особенно ее сохранению или даже росту при высоких температурах ($\sigma_{изг}$ при 1450°C — 300 МПа) высокой термической прочности, благоприятным электрофизическим свойствам применение чистого плотно спекшегося муллита весьма перспективно для ряда отраслей. Однако трудности спекания муллита до настоящего времени сдерживают выпуск его как товарной продукции. В последнее время разработана технология получения плотного (полупрозрачного) муллита путем однократного обжига при 1650°C и введении до 1% некоторых добавок. В промышленности широко практикуется производство муллитовых и муллитокорундовых изделий с применением природного сырья — глин и каолинов.

Исходные материалы. Основной кристаллической фазой муллитовой и муллитокорундовой керамики являются муллит $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и корунд α-Al_2O_3. Эти керамические материалы с высоким содержанием Al_2O_3 (более 45%, т. е. больше, чем практически имеется в природных глинах и каолинах) еще называют высокоглиноземистой керамикой. Добавочное количество оксида алюминия вводят обычно с глиноземом или электрокорундом. Таким образом, высокоглиноземистая керамика включает составы с содержанием Al_2O_3 45—100%.

Диграмма состояния системы $Al_2O_3 — SiO_2$ (рис. 41) определяет температурные области и формы существования тех или иных составов. При содержании Al_2O_3 свыше 72% (т. е. более, чем в муллите) могут совместно существовать как муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, так и корунд. При 1850°C эти два кристаллических вещества взаимодействуют, образуя легкоплавкую эвтектику состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Al_2O_3—7·2%; SiO_2—22,8%). В области составов от муллита $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ до эвтектики $2Al_2O_3 \times \times SiO_2$ (или от 72% до 77,2% Al_2O_3) муллит образует твердые растворы с корундом. Температура плавления переходных составов в этой области снижается с 1910 до 1850°C, что видно на диаграмме. Дальнейшее повы-

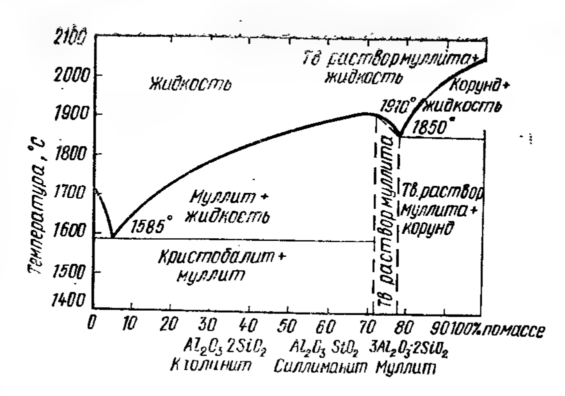


Рис. 41. Диаграмма состояния системы Al_2O_3—SiO_2 (по Торопову и Галахову)

шение содержания Al_2O_3 (более 77,2%) сопровождается совместным присутствием муллита и корунда вплоть до содержания 100% корунда, плавящегося при 2050°C.

Указанные изменения температур плавления высокоглиноземистых составов в интервале содержания Al_2O_3 72—77,2% по массе подтверждаются многими экспериментальными наблюдениями и практикой производства высокоглиноземистых изделий.

Таким образом, из рис. 41 видно, что фазовый состав высокоглиноземистой керамики может быть представлен только двумя глиноземистыми кристаллическими фазами — муллитом и корундом — и кремнеземистым стеклом переменного состава (в составах, содержащих менее 72% Al_2O_3).

В зависимости от химического состава обжигаемой смеси будет образовываться определенное количество каждой из кристаллических фаз или одной из них. Однако это будет справедливо только при соблюдении двух условий: 1) при достижении равновесного состояния в системе; 2) при отсутствии примесей, приводящих к образованию дополнительного количества расплава и соответствующей стекловидной фазы после охлаждения. Если эти условия будут нарушены, произойдет частичное изменение состава полученного материала и температуры его образования.

Реальные составы высокоглиноземистой технической керамики, особенно муллитового и муллитокорундового состава, содержат 4—7% плавней в пересчете на оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, что спо-

собствует снижению температуры спекания масс до 1400—1450°С. Таким образом, второе условие оказывается нарушенным и фазовый состав керамики также соответственно нарушается в сторону увеличения корундовой фазы, так как щелочные примеси будут в первую очередь связывать SiO_2 с образованием расплава. Соответственно будет снижаться количество муллита, которое должно образоваться при отсутствии плавней.

В зависимости от химического состава и тесно связанного с ним фазового состава высокоглиноземистую керамику целесообразно подразделить на три группы, положив в основу признак преобладания одной из кристаллических фаз — муллита или корунда: 1) муллитокремнеземистую (45—70% Al_2O_3); 2) муллитокорундовую (70—95% Al_2O_3); 3) корундовую (95—100% Al_2O_3). Керамика, содержащая менее 70% Al_2O_3, имеет только одну кристаллическую фазу — муллит, а количество стекловидной фазы может достигать 40—50%.

При повышении содержания Al_2O_3 до 77—78% количество муллита возрастает, а количество стекловидной фазы в массе без плавней сводится к минимуму. Эта область составов широко представлена в различных высокоглиноземистых изделиях, главным образом электроизоляционного назначения. Некоторые высокоглиноземистые материалы, содержащие 70—75% Al_2O_3, которые, казалось бы, должны иметь только одну кристаллическую фазу — муллит, в действительности, содержат еще и корунд (иногда значительное количество, например, масса уралит). Это объясняется, во-первых, недостаточно тонким измельчением глинозема и, во-вторых, связыванием SiO_2 введенными щелочными добавками в стекловидное вещество. Поэтому в массах муллитового состава (70—77% Al_2O_3) всегда может присутствовать не полностью вступивший в реакцию корунд и его количество оказывается завышенным по сравнению с расчетным теоретическим.

Керамика, содержащая 70—95% Al_2O_3, имеет переменное количество муллита и корунда в соответствии с составом. Это весьма распространенные массы высокоглиноземистой технической керамики.

Наконец, третий тип высокоглиноземистой керамики характеризуется присутствием только корунда при практически полном отсутствии муллита. В некоторых корундовых массах содержится повышенное количество стекловидного вещества, образовавшегося за счет введенных добавок. Это стекло снижает общее количество

корунда. В массах, состоящих из преобладающего количества Al_2O_3 при небольшом содержании SiO_2 и примесей плавней, фазовый состав обычно представлен корундом и стеклом, получившимся при охлаждении расплава, в состав которого входит весь кремнезем.

Технология изготовления спекшихся высокоглиноземистых изделий муллитокремнеземистого и муллитокорундового состава основывается на использовании природного высокоглиноземистого алюмосиликатного сырья типа минералов андалузита, кианита и или природных глин либо каолинов с добавкой искусственных материалов в виде технического глинозема, электроплавленого корунда.

Из минералов силлиманитовой группы — силлиманита, андалузита и кианита, имеющих одинаковые химический состав и формулу (Al_2O_3 — 62,9%; SiO_2 — 37,1%), можно получить керамику с содержанием Al_2O_3, не превышающим 60%. Минералы силлиманитовой группы при термической обработке переходят в муллит в соответствии со следующей реакцией:

$$3\,(Al_2O_3\cdot SiO_2)\xrightarrow{1\,300-1500^\circ C} 3\,Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2 + SiO_2.$$

Теоретический выход муллита составляет при равновесном состоянии 87,5%, а свободного кремнезема — 12,5%. Таким образом, общее содержание Al_2O_3 в высокоглиноземистой керамике складывается из Al_2O_3, содержащегося в минерале (60·0,7=42%) и в связующей глине (35·0,3=10,5%). Общее количество Al_2O_3 обычно составляет около 50—55%, SiO_2 — 40—45% и плавней — 3—5%. Таковы примерные составы многочисленных видов андалузитовой, силлиманитовой и кианитовой керамики в виде различных электроизолирующих изделий.

Другим источником образования муллита являются глинистые минералы (каолинит, монотермит и др.), составляющие основу глин и каолинов. При обжиге этих материалов образуется муллит и кристобалит. Присутствующие в природном сырье примеси щелочных и щелочно-земельных оксидов образуют с кристобалитом кремнеземистое стекло. Процесс муллитизации каолинита можно схематически представить в следующем виде:

$$Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2\cdot 2\,H_2O \rightarrow Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2;$$

$$3\,(Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2) \rightarrow \underset{(60\,\%)}{3\,Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2} + \underset{(40\,\%)}{4\,SiO_2}.$$

Так как в природном сырье всегда находится 2—6% плавней, они вовлекают в образование стекла и

некоторое количество Al_2O_3, при этм выход муллита снижается до 80—90% теоретического. Из огнеупорных глин практический выход муллита составляет 45—50%, из каолинов — до 55%. Образующиеся при обжиге глин или каолинов 40—45% кремнезема должны быть связаны в муллит. Этот процесс получения муллита путем взаимодействия кремнезема, освобождающегося при превращении глинистых или силлиманитовых минералов в муллит, и дополнительно вводимого Al_2O_3 носит название синтеза муллита. Оксид алюминия вводят в виде технического глинозема, либо в виде электроплавленого корунда, либо в виде гидрата оксида алюминия (значительно реже).

Таким образом, высокоглиноземистую керамику муллитокремнеземистого состава можно получить из природного сырья (минералов силлиманитовой группы) без обогащения его оксидом алюминия. Для получения керамики муллитового и муллитокорундового состава требуется синтез муллита, который может быть осуществлен двумя путями: 1) непосредственно в изделии при однократном обжиге; 2) путем предварительного получения муллита в виде брикета, спека. В производстве технической керамики первый метод, как правило, не используют, так как он приводит к большим усадкам изделий и связанным с этим последствиям (вследствие деформации искажаются размеры изделий и их геометрия). Однако для получения изделий муллитокорундового состава (например, ультрафарфора) этот метод применяется широко.

Полнота протекания реакции муллитообразования и количество образовавшегося при синтезе муллита зависят от ряда факторов: 1) температуры обжига; 2) длительности выдержки; 3) природы исходных материалов; 4) дисперсности применяемых материалов; 5) влияния минерализующих добавок.

Муллитовая и муллитокорундовая керамика содержат муллит, образовавшийся двумя путями. Первый путь — образование муллита в результате превращений каолинита или других глинистых минералов (при температуре около 1200°С) по приведенной выше реакции. Этот муллит составляет основную массу керамики. Такой муллит называют основным, или первичным. Муллит, образовавшийся в результате взаимодействия вводимого Al_2O_3 с выделившимся при нагреве кремнеземом, принято называть вторичным. В обожженном изделии различить эти виды муллита невозможно.

Температура начала образования вторичного муллита находится около 1300°С. Если для синтеза применяют природные глины и технический глинозем высокой дисперсности, то температура, при которой муллитообразование завершается (при отсутствии минерализаторов), лежит в пределах 1400—1450°С; если применяют чистые сорта каолина, то температура поднимается до 1500°С. Наконец, синтез муллита из чистого SiO_2 (кремнезема, кварца и Al_2O_3) происходит только при 1600°С. Надо иметь в виду, что указанные температуры завершения муллитизации относятся к случаю чистого синтеза без специально вводимых плавней и минерализаторов.

Температура завершения спекания муллитовой керамики, синтезируемой из глин и глинозема без добавок, находится в пределах 1570—1650°С и сильно зависит от технологических факторов. Однако при производстве плотной высокоглиноземистой керамики обычно вводят плавни, снижающие температуру спекания до 1400—1450°С.

При изготовлении муллитовых или муллитокремнеземистых изделий температура обжига не превышает 1450°С. Наиболее эффективное действие на спекание оказывают добавки MgO, CaO, MnO и особенно 1—2% смесей CaO и MgO в сочетании со щелочными оксидами. Температура спекания синтетического муллита при действии добавок снижается на 70—150°С, не вызывая ухудшения свойств.

Как указывалось, при синтезе муллита наблюдается рост кристаллов муллита. Вторичный муллит, образующийся при 1400—1500°С, имеет кристаллы менее 1 мкм. При более высоких температурах (1450—1550°С) появляются видимые под микроскопом кристаллы размером более 1 мкм. При температуре полного спекания кристаллы достигают средней величины (6—10 мкм), а отдельные кристаллы — до 30—40 мкм. Плавни и минерализаторы, как правило, способствуют росту кристаллов.

Для изготовления изделий полученный в виде спека или брикета синтетический муллит дробят и измельчают до весьма тонкого состояния обычно в шаровых мельницах с футеровкой кремневой клепкой. Небольшой намол SiO_2 не может существенно повлиять на свойства масс. Из измельченного муллита изделия можно оформлять: а) пластичным формованием; б) горячим литьем под давлением; в) прессованием.

6 Зак. 350

Если изделия изготовляют методом пластичного формования, то измельченный муллит смешивают с пластичной огнеупорной глиной, и далее процесс совпадает с обычной технологией фарфорового производства. Поскольку в синтетическом муллите фазовые превращения завершены, для обжига изделий требуется температура, обеспечивающая спекание обжигаемого изделия. Обычно эта температура составляет 1350—1450 °С.

Корундомуллитовая керамика, по принятой классификации, должна содержать 70—95 % Al_2O_3. Такой состав керамики может быть получен только при условии введения в исходную глиноземистую массу некоторого избытка оксида алюминия. При этом пластичность полученной массы, ее способность к оформлению изделий пластичными методами будет снижаться по мере увеличения содержания в ней непластичных и снижения пластичных компонентов.

Минимальное содержание пластичного глинистого вещества должно составлять 25—30 %. Это означает, что предельное содержание Al_2O_3 в массах такого состава составит примерно 75—85 %. Если же масса будет оформлена в изделие прессованием, содержание связующей глины может быть снижено до 10—12 %. Наконец, массы с высоким содержанием Al_2O_3 составляют без участия глин, но с введением специально подготовленных фритт или спеков. Такие массы оформляют в изделие, как правило, методом литья под давлением или другими методами, основанными на применении вре́менных связок.

Технология производства высокоглиноземистых изделий муллитокорундового состава при оформлении масс в изделие методами пластичной технологии основана на принципах технологии фарфора. Отличительные особенности: 1) предварительный обжиг глинозема при 1450°С для модификационного превращения Al_2O_3, снижения усадок изделия; 2) совместный мокрый помол глинозема и вводимых плавней с последующим их смешиванием с глиной в шаровой мельнице; 3) обжиг изделий при 1400—1450°С в зависимости от вида и количества плавней. Изделия из массы после фильтр-прессования и вакуумирования могут быть оформлены протяжкой (трубки), обточкой заготовок (изоляторы и другие изделия подобной конфигурации). При изготовлении изделий прессованием из подсушенной фильтр-прессной массы подготавливают пресс-порошок.

Фазовый состав высокоглиноземистой керамики, из-

Таблица 27. **Химический состав распространенных видов муллитокорундовой высокоглиноземистой керамики**

Керамика	Примерный химический состав, % (мол.)								
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	BaO	B_2O_3
Уралит	75,69	18,3	0,7	3,8	1,52	0,25	0,32	—	—
УФ-46	78,65	15,37	0,42	2,16	—	0,18	0,27	3,02	—
УФ-53	76,51	12,36	0,37	2,45	1,98	0,21	0,31	2,45	2,11

готовленной описанным методом, может не соответствовать теоретически рассчитанному составу по равновесному состоянию системы $Al_2O_3 — SiO_2$. Количество кристаллических фаз, главным образом муллита, может уменьшаться за счет связывания SiO_2 и образования стекловидного вещества. Соотношение корунда и муллита также может быть нарушено либо путем слишком кратковременного обжига, либо путем применения глинозема малой дисперсности, вовлекаемого в реакцию только лишь с поверхности зерен.

Типичный высокоглиноземистой керамикой с муллитокорундовой кристаллизацией, где значительно преобладает корундовая фаза, являются широко применяемые в промышленности уралит, ультрафарфор УФ-46, УФ-53 (табл. 27).

Уралит (назван по месту нахождения на Урале сырья и впервые освоен на одном из уральских керамических заводов) является одной из распространенных в нашей стране масс для изготовления изоляторов к свечам зажигания двигателей внутреннего сгорания карбюраторного типа. Изоляторы из уралита отлично себя зарекомендовали, и их применяют в автомобилях советского производства многих марок. Кроме того, уралит благодаря прочности, относительно высокой плотности (кажущейся) и малой истираемости широко применяют в качестве мелющих тел во многих отраслях тонкокерамической промышленности.

Свойства высокоглиноземистой керамики. Физические и технические свойства высокоглиноземистой керамики с муллитовой и муллитокорундовой кристаллизацией зависят от следующих факторов: 1) химического состава, главным образом от содержания Al_2O_3, отношения Al_2O_3: SiO_2 и содержания примесей и введенных добавок; 2) фазового состава и соотношения основных кристаллических фаз — корунда и муллита, а также наличия

6* Зак. 350

и состава стекловидной фазы; 3) микроструктуры материала — в первую очередь от размера и формы кристаллических составляющих, характера распределения стекловидной фазы и пор. Свойства высокоглиноземистой керамики, обладающей плотным спекшимся строением, как правило, улучшаются и приобретают более высокие значения по мере увеличения в материале Al_2O_3 и, как следствие, увеличения содержания муллита, а затем и корунда.

Механические свойства высокоглиноземистой керамики возрастают по мере увеличения содержания Al_2O_3 и увеличения в керамике кристаллических фаз (табл. 28). С повышением температуры прочностные свойства высокоглиноземистой керамики снижаются, особенно при наличии стекловидной фазы.

Таблица 28. **Механические свойства плотной спекшейся высокоглиноземистой керамики (средние значения)**

Керамика	Содержание Al_2O_3, % по массе	Предел прочности			Модуль упругости $E \cdot 10^2$, ГПа
		при сжатии, МПа	при изгибе, МПа	при ударном изгибе, Дж/(м² · 10³)	
Муллитокремнеземистая	45—60	400—500	60—80	1,8—2,8	1—1,1
	60—70	500—1000	80—120	3—4,5	1,1—1,5
Муллитокорундовая	70—80	1000—1500	120—180	4,5—6	1,5—2,3
	80—95	1500—2000	180—250	5,5—6,5	2,3—2,8

Электрофизические свойства с известным приближением складываются из свойств кристаллической и стекловидной составляющих. Поскольку муллит и корунд обладают высокими значениями электрофизических свойств, свойства высокоглиноземистой керамики зависят главным образом от содержания этих кристаллических фаз и соотношения их и стекловидной фазы.

Электрофизические свойства высокоглиноземистой керамики улучшаются по мере повышения содержания Al_2O_3. Однако в высокоглиноземистых материалах промышленного выпуска, как правило, присутствует стекловидная фаза, иногда в значительном количестве. Электрофизические свойства зависят не только от количества стекловидной фазы, но и от ее состава. Стекла, содержащие ионы щелочных металлов K^+, Na^+, более электропроводны, чем содержащие ионы двухвалентных щелочно-земельных металлов. С повышением температуры щелочные стекла очень резко повышают электропроводность, в то время как в щелочно-земельных этот процесс происходит замедленно. Такие оксиды, как CaO, MgO, BaO, не только способствуют снижению температуры спекания муллитокорундовых масс, но и улучшают электрофизические свойства образующейся стекловидной фазы, снижая ее электропроводность и диэлектрические потери. Особенно благоприятно влияет введение иона Ba^{2+}, который способствует более плотной упаковке структуры стекла.

Обычно в высокоглиноземистые массы вводят в виде добавок оксиды двух элементов. Считается, что электрофизические свойства образующегося стекла при этом улучшаются вследствие так называемого нейтрализационного эффекта их совместного действия.

Диэлектрическая проницаемость в высокоглиноземистых материалах обусловливается электронными и ионными обратимыми смещениями как в кристаллической, так и в стекловидной составляющей. С возрастанием количества кристаллических фаз в высокоглиноземистой керамике, особенно корунда, диэлектрическая проницаемость возрастает. Диэлектрическая проницаемость муллитокремнеземистых масс 5,5—6,5, муллитокорундовых — 6,5—9, а чистого корунда — 10,5—12. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость возрастает незначительно.

Удельное объемное сопротивление высокоглиноземистой керамики в очень сильной степени зависит от фазового состава, особенно количества и состава стекловидной составляющей. Она возрастает с увеличением содержания Al_2O_3 и соответственно кристаллических фаз. Особенностью высокоглиноземистых масс, содержащих в отличие, например, от фарфора значительно меньше стекла, является менее резкое снижение ρ_V в зависимости от температуры. При низких температурах значение ρ_V высокоглиноземистых масс, как правило, отличается не более чем на 2—3 порядка. Но с повышением температуры ρ_V высокоглиноземистых масс с меньшим содержанием Al_2O_3 снижается значительно заметнее, чем масс с высоким содержанием Al_2O_3 типа муллитокорундовых (рис. 42).

Так, для большинства глиноземистых автосвечных изоляторов, содержащих 45—55% Al_2O_3, температура, при которой удельное объемное сопротивление равно 1 МОм (температура T_E), находится в пределах 600—650°C, для масс, содержащих 70—80% Al_2O_3, — 700—800°C, 85—95% Al_2O_3 — 850—1050°C.

Основной источник диэлектрических потерь в высокоглиноземистых керамических материалах — стекловидная фаза. Однако кристаллические муллит и корунд из-за наличия дефектов в их кристаллической решетке также являются источниками потерь.

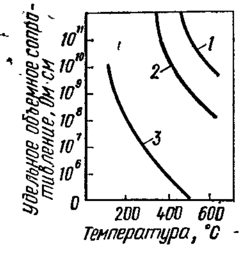


Рис. 42. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления высокоглиноземистой керамики

1 — корунда; *2* — муллитокорундовой; *3* — муллитокремнеземистой

На диэлектрические потери очень заметно влияет структура материала. Плотная керамика с малой закрытой пористостью имеет потери меньшие, чем керамика такого же состава, но с большей пористостью, вследствие потерь энергии на ионизацию газа, находящегося в порах. Диэлектрические потери возрастают с увеличением частоты тока и особенно с повышением температуры. Чистый корунд в виде α-Al_2O_3 имеет $tg\delta = 3 \cdot 10^{-4}$ при 20°С, а муллит — примерно $20 \cdot 10^{-4}$. Высокоглиноземистая керамика муллитокремнеземистого состава при содержании Al_2O_3 50—60% имеет $tg\delta = (30—60) 10^{-4}$, а материалы муллитокорундовой кристаллизации, содержащие 70—85% Al_2O_3, при 20°С и частоте 1—3 Мгц — около $5 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 29. **Основные свойства муллитокорундовой керамики (средние значения)**

Свойства	Керамика			
	УФ-46	УФ-53	МГ-2	Уралит
Плотность кажущаяся, г/см³	3,37	3,38	3,35	3,45
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	280	290	220	220
Предел прочности при ударном изгибе, Дж/(м²·10⁵)	3,4	4,6	3,6	4,1
Диэлектрическая проницаемость ε	8—8,2	8—8,5	7,5	8
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при 100°С	$10^{12—14}$	$10^{13—14}$	$2 \cdot 10^{11}$	10^{12}
Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\ \delta \cdot 10^4$, при $f = 1$ МГц и температуре, °С:				
20	8—12	3—5	2	10
80	12—15	4—6	3	14
Пробивная напряженность при $f = 5$ Гц, $Кв_{эф}$/мм	30	34	28	36
Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ в интервале 20—700°С	5—5,5	5—5,5	3,6	4,9

Пробивная напряженность высокоглиноземистой керамики муллитового и миллитокорундового состава с однородной структурой и спекшимся состоянием составляет 30—35 Кв/мм. На пробивное напряжение влияют структура керамики и наличие примесей. Основные свойства наиболее распространенных видов высокоглиноземистой технической керамики даны в табл. 29.

Область применения. Промышленность выпускает большое количество высокоглиноземистой керамики. Ее используют в качестве изоляторов запальных свечей двигателей внутреннего сгорания различных деталей радиоаппаратуры и т. п. Ультрафарфор УФ-46 и УФ-53 широко применяют для изготовления радиокерамических деталей.

Клиноэнстатитовая (стеатитовая) керамика

Исходные материалы. Клиноэнстатитовая керамика получила название по основной кристаллической составляющей этого вида керамики — метасиликату магния $MgO \cdot SiO_2$ — клиноэнстатиту. В системе $MgO — SiO_2$ образуются два кристаллических вещества: метасиликат магния — клиноэнстатит $MgO \cdot SiO_2$ и ортосиликат магния — форстерит $2MgO \cdot SiO_2$. Эти соединения являются основой керамических материалов, широко применяемых в керамической промышленности и носящих соответственные названия.

Клиноэнстатит плавится инконгруэнтно при 1557°С с образованием форстерита $2MgO \cdot SiO_2$. Метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ существует в трех модификационных формах, называемых энстатит, клиноэнстатит, протоэнстатит (табл. 30). Предположительно существует σ-$MgO \cdot SiO_2$.

Таблица 30. **Некоторые свойства модификаций метасиликата магния**

Модификация	Плотность, г/см³	Система кристаллов	Оптические свойства		
			$N_д$	$N_р$	$2V°$
Энстатит	3,175	Ромбическая	1,658	1,65	60
Клиноэнстатит	3,19	Моноклинная	1,660	1,651	53,3
Протоэнстатит	3,1	Ромбическая	—	—	70

Энстатит является низкотемпературной формой и при 1145°C необратимо переходит в высокотемпературный протоэнстатит. При охлаждении протоэнстатит переходит не в энстатит, а в клиноэнстатит.

При охлаждении обожженной керамики возможен не полный, а частичный или заторможенный процесс превращения протоэнстатита в клиноэнстатит. Такому неполному переходу могут способствовать мелкая кристаллизация протоэнстатита и маловязкая стекловидная фаза, разделяющая отдельные кристаллы протоэнстатита. Следствием неполного перехода протоэнстатита в клиноэнстатит могут быть объемные изменения материала (до 6%) через длительное время уже непосредственно в изделии, находящемся в схеме какого-либо аппарата или электронного прибора.

Объемные изменения, происходящие вследствие разных плотностей протоэнстатита и клиноэнстатита, приводят к потере электроизоляционных свойств, вызывают понижение прочности, потерю вакуумной плотности, а иногда и полное разрушение изделия. Совокупность этих явлений, связанных с потерей стеатитом его первоначальных свойств в результате полиморфных превращений, получило название старения стеатита. Уменьшение склонности стеатита к старению достигается повышением вязкости стекловидной фазы, тормозящей рост кристаллов протоэнстатита. Старение стеатита — серьезное препятствие для использования его в электровакуумной технике.

Метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ можно синтезировать непосредственно из оксидов. Однако этот метод не получил распространения. Промышленное получение клиноэнстатитовой керамики основано на использовании природного сырья. Основной источник — минерал тальк, представляющий собой водный силикат магния $3MgO \times 4SiO_2 \cdot H_2O$ (MgO — 31,7% SiO_2 — 63,5%, H_2O — 4,8%). Минерал тальк в плотных разновидностях называют стеатитом. Поэтому некоторые виды керамики, изготовляемые из этого минерала, называют стеатитовой керамикой или просто стеатитом. Это название прочно укоренилось в литературе и отечественной промышленности. До последнего времени для производства стеатита использовался тальк Онотского месторождения, запасы которого ограничены. Для изготовления стеатита пригодны только чистые разновидности талька, содержащие небольшое количество примесей. Перспективное значение имеет тальк Киргитейского и Альгуйского месторождений (табл. 31).

Таблица 31. **Химический состав талька различных месторождений**

Тальк	Химический состав, % по массе			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
$3MgO \cdot 4SiO_2 \times H_2O$ (теоретический)	63,5	—	—	31,7
Онотский	62—63	0,1—1	0,1—0,8	31—33
Киргитейский	61—63	0,1—0,4	0,06—0,15	32,5—33
Альгуйский	66—67	0,3—0,6	0,05—0,1	28—30

Продолжение табл. 31

Тальк	Химический состав, % по массе		
	CaO	Na_2+K_2O	п.п.п., %
$3MgO \cdot 4SiO_2 \times H_2O$ (теоретический)	—	—	4,8
Онотский	До 0,5	Следы	4,9—5,9
Киргитейский	До 0,6	»	4,5—5,6
Альгуйский	0,1—0,2	0,05—0,15	4—5

При нагревании тальк теряет химически связанную воду и переходит в метасиликат магния с образованием избыточного количества кремнезема. Эти изменения можно представить реакцией

$$3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow 3\,(MgO \cdot SiO_2) + SiO_2 + H_2O.$$

Дегидратация талька проходит в интервале 850—1300°C и зависит от его состава и наличия примесей. Наиболее интенсивная влагоотдача происходит в интервале 900—1100°C. При 1200—1300°C образуется основное количество клиноэнстатита. Наибольшее уплотнение талька при обжиге происходит при 1350—1460°C и зависит от его чистоты.

Технология изготовления. По назначению и свойствам стеатит разделяют на высоковольтный и высокочастотный, а по составу масс и технологии изготовления — на пластичный, малопластичный и непластичный. Стеатитовые изделия различного состава и назначения изготовляют: формованием и протягиванием на вакуумных

прессах с последующей обточкой; прессованием из порошкообразных масс; горячим литьем под давлением в металлические формы.

Метод пластичного формования применяют для изготовления сравнительно крупных высоковольтных изоляторов (крестообразных, опорных, проходных и др.), а прессования и литья — под давлением мелкогабаритных изделий для высокочастотной техники. При пластичном формовании стеатитовая масса должна быть подобна фарфоровой и содержать в качестве связующего глину. При прессовании содержание связующей пластичной глины может быть снижено до 2—5%, а массы для литья под давлением могут совсем не содержать глинистого вещества. Все виды стеатитовой керамики можно объединить в три группы, составы которых приведены в табл. 32.

Технологическая схема производства стеатитовых изделий методом формования в основном подобна технологической схеме получения фарфора. Массу приготовляют совместным мокрым помолом всех компонентов в шаровой мельнице. Часть вводимого в массу талька предварительно обжигают при 1300°С, чтобы лишить его гидрофобности и разрушить его пластинчатую структуру. Введение обожженного талька улучшает внешний вид изделий. Шаровые мельницы футеруют стеатитовой клепкой во избежание намола кремнезема от кремневой футеровки, отрицательно влияющего на стеатит. Стеатитовые массы, содержащие меньшее количество связующей глины, проявляют склонность к расслаиванию, поэтому их необходимо тщательно перерабатывать на вакуум-прессах. Так как стеатит менее пластичен, чем фарфоровые массы, изделия из него хорошо высушиваются без дефектов.

Таблица 32. **Составы пластичных, малопластичных и непластичных стеатитовых масс**

Материал	Состав масс, % по массе		
	пластичных	малопластичных	непластичных
Тальк:			
сырой	15—25	20—40	75—85
обожженный	50—55	40—60	—
Глина пластичная	7—12	2—5	2—4
Бентонит	3—5	—	—
Углекислый барий	10—14	10—14	16—18
Оксид магния	3—5	—	3—5
Мел	8—10	—	—

Промышленные массы стеатитовой керамики имеют буквенные обозначения и цифровые индексы (ТК-21, СПК и др.).

Из пластичного высоковольтного стеатита наиболее распространены ТК-21, СПК-2, С-55, Б-17 и др. Малопластичные массы, предназначенные для прессования, подготовляют аналогично пластичным массам. Высушенные брикеты измельчают, полученный пресс-порошок должен иметь зернистость 0,5—1 мм и влажность 8—10 %.

Массы высокочастотного стеатита (СК-1, СНЦ) не содержат глинистого компонента и лишены пластичности, поэтому изделия из непластичных масс изготовляют горячим литьем под давлением. Технология непластичного стеатита двухстадийна. Первая стадия заканчивается приготовлением и обжигом спека, представляющего собой в основном синтезированный клиноэнстатит. Вторая стадия состоит из помола спека, пластификации порошка, собственно литья под давлением, удаления связки и окончательного обжига. Спек в виде тонких стержней или крошки обжигают при 1200—1250°С в зависимости от состава масс. Для пластификации стеатитового порошка требуется 10—12 % парафиновой связки. Обжигают изделия при 1190—1200°С. Связка выгорает при 900—950°С. Некоторые изделия глазуруют, некоторые подвергают металлизации.

Химический состав различных типов стеатитовых масс представлен в табл. 33. От химического состава стеатитовых масс в значительной степени зависят фазовый состав обожженных изделий, их свойства, а также их поведение при обжиге.

Таблица 33. **Примерный химический состав стеатитовых масс**

Стеатитовая масса	Химический состав, % по массе						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	BaO	R_2O
Пластичная	55—57	4—6	0,5—0,6	27,5—29,5	0,3—6	8—10	0,3—0,5
Малопластичная	57—60	1,5—2,5	0,2—0,25	29—30	0,05	8—12	0,1—0,15
Непластичная	48—55	0,5—1	0,7—1	28—32	0—0,2	12—16	Следы, 0,03

Из табл. 33 видно, что пластичные массы содержат повышенное количество Al_2O_3 и щелочных оксидов. При введении до 15 % глинистых в виде часовярской глины и бентонита содержание оксида алюминия в массе составит около 5 %. Массы непластичного стеатита почти полностью лишены Al_2O_3 и R_2O. Фазовый состав стеатитовой керамики характеризуется содержанием 60—65 % кристаллов клиноэнстатита. Количественное соотношение кристалической и стекловидной фаз в стеатите различного типа меняется несущественно. Стекловидная фаза представляет собой силикатные стекла сложного состава, включающего щелочные и щелочно-земельные оксиды. В массах пластичного стеатита в стекло входит до 4—5 % Al_2O_3 и до 0,5 % R_2O. Стекло малопластичного стеатита содержит повышенное количество BaO. Таким образом, состав стекловидной фазы стеатитов различен. В пластичном стеатите стекло содержит бо́льшее количество щелочных оксидов, чем в мало- и непластичном стеатите.

Наличие в стекловидной фазе стеатитовой керамики оксидов щелочно-земельных металлов, особенно BaO, приводит к снижению диэлектрических потерь в стекле и в целом в керамике. Такое снижение tgδ стеатита объясняется тем, что плотность упаковки ионов в стекле возрастает при введении иона Ba^{2+}, обладающего бо́льшим ионным радиусом 0,135 нм. Благодаря этому снижается способность ионов к колебательным движениям в полях высокой частоты и, как следствие этого, уменьшаются потери энергии. Поэтому в стеатитовую массу обязательно вводят BaO (в виде углекислого бария). Таким образом, состав стекловидной фазы всех стеатитов различен.

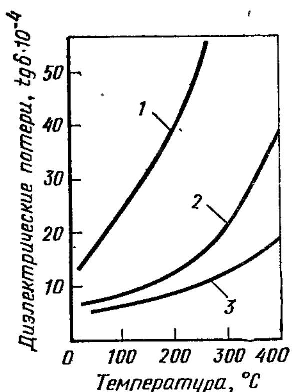


Рис. 43. Зависимость диэлектрических потерь tgδ стеатитовой керамики из массы пластичной (*1*), малопластичной (*2*), непластичной (*3*) от температуры при частоте 1 МГц

Состав стекловидной фазы стеатита оказывает существенное влияние главным образом на диэлектирчсекие свойства. В непластичном стеатите диэлектрические потери значительно меньше, а удельное объемное сопротивление примерно на два порядка больше, чем в пластичном стеатите. Поэтому стеатит из непластичных

масс (СК-1, СНЦ) применяют как высокочастотный диэлектрик (рис. 43).

Отличительная особенность технологии стеатитовых масс — очень короткий интервал их обжига. Он составляет всего 10—40°С и обусловлен весьма быстрым нарастанием жидкой стекловидной фазы в процессе нагрева. В этом существенное отличие обжига стеатита от обжига фарфора, у которого нарастание стекловидной фазы происходит постепенно по мере расплавления входящего в фарфор полевого шпата. Интервал спекания фарфора составляет 50—80°С.

Рассмотрим процессы, происходящие при обжиге стеатита, на примере стеатита на пластичной глиносодержащей массы. В состав такого стеатита входят оксиды SiO_2, Al_2O_3, MgO, BaO, R_2O. Наличие различных по своей химической природе оксидов делает возможным образование не только двойных и тройных эвтектик, но и значительного количества легкоплавких полиэвтектик. Так как диаграммы состояния многокомпонентных систем отсутствуют, установить температуру появления жидкой фазы можно только приближенно, пользуясь диаграммами равновесного состояния трехкомпонентных систем основных оксидов, входящих в массу: MgO—Al_2O_3—SiO_2 и BaO—Al_2O_3—SiO_2.

В первой системе наиболее легкоплавкая эвтектика образуется при 1345°С и имеет состав, % по массе: MgO—20,3 SiO_2—61,4, Al_2O_3—18,3. В этой же системе имеются эвтектические составы, плавящиеся при 1360, 1370 и 1425°С. В системе BaO—Al_2O_3—SiO_2 наиболее легкоплавкая эвтектика образуется при 1230°С (BaO—32%, Al_2O_3—11%, SiO_2—57%). В системе CaO—Al_2O_3—SiO_2 жидкая фаза появляется при 1170°С.

Присутствие в массе щелочных оксидов снижает температуру спекания стеатитовых масс до 1280—1300°С. Температура спекания непластичных стеатитовых масс, богатых BaO, составляет 1190—1200°С. Одновременно с образованием жидкой фазы при повышении температуры резко уменьшается вязкость стекла, в результате чего при наличии 40—45 % жидкой фазы изделия деформируются. Обжиг изделий должен быть закончен до наступления деформации изделия, но после образования 35—40 % жидкой фазы, которая не успела еще стать настолько текучей, чтобы изделие деформировалось. В этом и заключается трудность обжига.

Стеатит обжигают в туннельных печах. Крупные изоляторы высоковольтного стеатита обжигают в туннель-

Таблица 34. Свойства клиноэнстатитовой (стеатитовой) керамики

Свойство	Стеатит пластичного формования		Стеатит полусухого прессования СПК-2	Стеатит литья под давлением	
	ТК-21	СПК-2		СК-1	СНЦ
Температура обжига, °С	1290	1280	1300	1190	1200
Интервал обжига, °С	10	40	40	15	40
Плотность кажущаяся, г/см^3	2,61	2,66	2,66	3	3
Пористость открытая, %	0	0	0	0	0
Предел прочности:					
при изгибе, МПа	190	180	120	170	170
при ударном изгибе, Дж/(м$^2 \cdot 10^5$)	3	3	3,3	3,5	4
Диэлектрическая проницаемость	5,5	6,1	6,1	6	7
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при температуре, °С:					
100	$1 \cdot 10^{13}$	10^{13}	$8 \cdot 10^{13}$	10^{15}	$3 \cdot 10^{14}$
400	$3 \cdot 10^{8}$	—	—	$3 \cdot 10^{11}$	10^{10}
Диэлектрические потери tg δ, при $f = 1$ МГц и температуре, °С:					
20	15	20—25	25	6	3
80	25	30—35	35	7	3
Пробивная напряженность, Кв/мм	42	40	40	40	40
Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$, в интервале температур, °С:					
20—100	6,4	5,9	5,9	6,5	5,5
20—700	8,4	7,9	7,7	—	—

ных печах на газовом топливе, а мелкогабаритные высокочастотные — в печах с карборундовым нагревателем. Такие печи обладают наиболее равномерным температурным полем. Промышленность выпускает изделия из стеатитовых масс различного состава. В табл. 34 приведены свойства наиболее распространенных видов стеатитовой керамики.

Области применения. Стеатитовая керамика — хороший электроизоляционный материал. Она превосходит лучшие виды высоковольтного фарфора по механической прочности и диэлектрическим потерям. Благодаря малым диэлектрическим потерям стеатит применяют как высокочастотный диэлектрик. Кроме того, благодаря высокой пробивной напряженности статитовая керамика используется как отличный диэлектрик для высоковольтной техники. Высокая плотность и почти

полная водо- и газонепроницаемость позволяют применять стеатит в радиотехнической и другой аппаратуре, работающей в условиях высокой влажности и в тропическом климате.

Форстеритовая керамика

В форстеритовой керамике основной кристаллической фазой является ортосиликат магния $2MgO \cdot SiO_2$— форстерит (MgO—57,2%, SiO_2—42,8%). Форстерит в отличие от клиноэнстатита не имеет модификационных превращений, кристаллизуется в ромбической системе. Температура плавления форстерита 180°С. Синтез форстерита и производство форстеритовой керамики основаны на использовании в основном природных видов сырья. Форстерит может быть синтезирован непосредственно из оксидов по реакции

$$2\,MgO + SiO_2 \rightarrow 2\,MgO \cdot SiO_2.$$

Однако при использовании оксидов даже технической чистоты требуется температура примерно 1800°С. Техническую керамику подобным путем не изготовляют. Наиболее распространен синтез форстерита из талька и оксида магния или магнезита. В этом случае реакция идет при более низких температурах. Реакция образования форстерита протекает в несколько стадий. При обжиге талька образуются метасиликат магния и SiO_2:

$$3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \rightarrow 3\,(MgO \cdot SiO_2) + SiO_2.$$

Метасиликат магния при дальнейшем нагревании образует ортосиликат, т. е. форстерит, а освобождающийся при разложении талька SiO_2 связывается введенным MgO и образует также форстерит:

$$3\,(MgO \cdot SiO_2) + 3\,MgO \rightarrow 3\,(2\,MgO \cdot SiO_2);$$
$$SiO_2 + 2\,MgO \rightarrow 2\,MgO \cdot SiO_2.$$

Суммарная реакция

$$3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 + 5\,MgO \rightarrow 4\,(2\,MgO \cdot SiO_2).$$

Наиболее интенсивно протекает реакция при использовании талька, обожженного при 1100—1300°С, в котором метасиликат находится в наиболее активном состоянии, легко вступая в реакцию с MgO. Наличие в тальке небольшого количества плавней, а также намеренно введенных плавней с глиной или бентонитом $BaCO_3$ приводит к образованию при обжиге 10—15 % стекловидной фазы, обеспечивающей хорошее спекание до плот-

ного состояния, лишенного открытой пористости. Такая керамика обладает вакуумной плотностью.

Форстеритовые изделия изготовляют методом горячего литья или прессованием, а также протяжкой пластифицированных масс. Технология производства методом литья под давлением двухстадийная: первая — синтез форстерита и подготовка форстеритового порошка; вторая — пластификация, литье и обжиг, т. е. собственно изготовление изделий. Массы для прессования обычно содержат то количество глинистых материалов, которое необходимо для придания массам связности. В массы, предназначенные для литья под давлением, глинистые материалы не вводят. Температура обжига форстеритовой керамики обычно составляет 1320—1380°C. Свойства наиболее распространенных видов форстеритовой керамики, изготовляемой методом горячего литья под давлением, представлены в табл. 35.

В электровакуумной технике для вакуумно-плотных согласованных спаев с медью и ее сплавами применяют специальные виды так называемой форстеритопериклазовой керамики, обладающей еще более высоким коэффициентом линейного расширения, чем форстерит. Коэффициент линейного расширения меди $17{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot °C^{-1}$,

Таблица 35. **Свойства форстеритовой керамики (средние значения)**

Свойство	Марка керамики	
	ФС-5А	Ф-58
Плотность кажущаяся, г/см³	3	3,04
Предел прочности:		160—200
при статическом изгибе, МПа	170	3,5
при ударном изгибе, $Дж/(м^2 \cdot 10^5)$	3	
Диэлектрическая проницаемость ε при $f=1$ МГц	7	6,8—7
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при температуре, °C:		
100	$2{,}1 \cdot 10^{14}$	10^{16}
400	10^{9}	10^{10}
$tg\,\delta \cdot 10^4$ при $f=1$ МГц и температуре, °C:		
20	3	1—2
80	3	2—3
Пробивная напряженность, $Кв_{эф}$/мм	40	35—45
Коэффициент линейного расширения, $10^{-6} \cdot °C^{-1}$	7,8	8—10

а форстеритопериклазовой керамики — $(12{,}6—13) 10^{-6} \times \times °C^{-1}$. Такой высокий коэффициент форстеритопериклазовой керамики — следствие одновременной кристаллизации и присутствия двух фаз — периклаза и форстерита. Коэффициент линейного расширения периклаза равен $13{,}7 \cdot 10^{-6} \cdot °C^{-1}$. Керамику этого типа изготовляют на основе талька и MgO по двухстадийной спековой технологии. Для снижения температуры спекания до 1350—1380°C вводят $CaCO_3$ и ашарит $(2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O)$.

Отличительными особенностями форстеритовой керамики с плотной спекшейся структурой являются высокие значения электрофизических свойств и повышенный по сравнению с клиноэнстатитовой керамикой коэффициент линейного расширения. Благодаря высокому его значению форстеритовую керамику применяют в электровакуумной технике как изолятор на контакте с металлами, обладающими соответствующим коэффициентом линейного расширения, главным образом с титаном [указанный коэффициент форстерита около $(8—9) 10^{-6}$, титана — $(9—9{,}5) 10^{-6}$)]. Форстеритовую керамику также используют для изготовления оснований непроволочных сопротивлений. В результате отсутствия полиморфных превращений она не подвержена старению.

Кордиеритовая керамика

В системе $MgO — Al_2O_3 — SiO_2$ имеется тройное кристаллическое соединение с формулой $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \times \times 5SiO_2$ — кордиерит, кристаллизующийся в поле муллита. Керамика, содержащая в основном это соединение, называется кордиеритовой. Теоретический состав кордиерита, % по массе: MgO — 13,7, Al_2O_3 — 34,9, SiO_2 — 51,4, плотность его 2,8 г/см³. При 1435°C кордиерит плавится с разложением на муллит и магнезиальное стекло.

Синтез кордиерита возможен непосредственно из оксидов. Однако для промышленного изготовления кордиеритовой керамики используют природные материалы — тальк, высококачественные огнеупорные глины и искусственный технический глинозем или электроплавленый корунд. Образование кордиерита протекает по следующей суммарной реакции (в расчете, что тальк и глина дегидратированы):

$$4\,\underset{\text{(тальк)}}{(3\,MgO \cdot 4\,SiO_2)} + 7\,\underset{\text{(глина)}}{(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2)} + 5\,\underset{\text{(глинозем)}}{Al_2O_3} \rightarrow$$

$$\rightarrow 6\,(2\,MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2).$$

Однако практически реакция не идет в полном соответствии с этой схемой, и в кордиеритовой керамике всегда присутствуют клиноэнстатит и муллит. Эти кристаллические фазы образуются по реакции

$$3\,MgO\cdot 4\,SiO_2 + 2\,(Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2) + 3\,Al_2O_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{(кордиерит)}}{2\,MgO\cdot 2\,Al_2O_3\cdot 5\,SiO_2} + \underset{\text{(клиноэнстатит)}}{MgO\cdot SiO_2} + \underset{\text{(муллит)}}{3\,Al_2O_3\cdot 2\,SiO_2}.$$

Обычно в кордиеритовой керамике содержится около 80 % кордиерита и около 20 % клиноэнстатита, муллита и стекла. Температура обжига кордиерита 1300—1410°С. Кордиеритовая керамика подобно клиноэнстатитовой (стеатитовой) имеет очень короткий интервал обжига (15—20 °С), что сильно затрудняет ее производство. Для расширения интервала обжига до 40—50°С рекомендуется вводить 2—4 % оксидов щелочных металлов через полевой шпат. В этом направлении благоприятно действует введение до 30 % ZrO_2. Поскольку в кордиеритовую массу входит глина, придающая ей пластичность, изготовляют изделия всеми методами технологии — пластичным формованием, литьем из водного шликера,

Таблица 36. **Свойства кордиеритовой керамики**

Свойства	Марка керамики		
	Л-24	К-2	К-4
Плотность кажущаяся, г/см³	2,12	2,26	2,08
Пористость открытая, %	25	15,8	20
Предел прочности:			
при статическом изгибе, МПа	69	88	70
при ударном изгибе, Дж/(м²·10⁵)	2	3	2
при сжатии, МПа	200	220	210
Коэффициент линейного расширения, $\alpha\cdot 10^{-6}$ в интервале температур, °С:			
20—100	1,97	2,32	2,2
20—700	—	3,35	3,05
Термостойкость — средний разрушающий перепад температур (воздух — вода), °С	650	700	640
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при 100°С	$2\cdot 10^{13}$	$4\cdot 10^{11}$	$2\cdot 10^{11}$
Температура обжига, °С	1320	1360	1410

прессованием. Изделия сложной формы изготовляют методом горячего литья под давлением из предварительно обожженных масс (спека). Кордиеритовую керамику получают плотную и пористую (общая пористость 30—50 %). Свойства спекшейся кордиеритовой керамики указаны в табл. 36.

Отличительное свойство кордиеритовой керамики — низкий коэффициент линейного расширения.

Благодаря этому свойству кордиеритовая керамика отлично переносит резкие смены температур и является термостойким материалом. Это свойство керамики позволяет применять ее для изготовления дугогасительных камер в высоковольтных выключателях, в которых возможен тепловой удар искрового разряда, и аналогичных устройств в высоковольтной и низковольтной электротехнике.

Цирконовая керамика

Цирконовой керамикой называют такую керамику, основной кристаллической фазой которой является силикат циркония $ZrO_2\cdot SiO_2$ — циркон. Это соединение встречается в природе в виде минерала под тем же названием. Теоретический состав циркона, % по массе: ZrO_2 — 67,03, SiO_2 — 32,97. Встречающийся в природе минерал всегда содержит различные примеси, и количество ZrO_2 редко превосходит 60—62 %. Циркон, как и диоксид циркония, почти всегда содержит до 4 % примеси HfO_2. В системе ZrO_2—SiO_2 (рис. 44) единственным кристаллическим соединением является ортосиликат

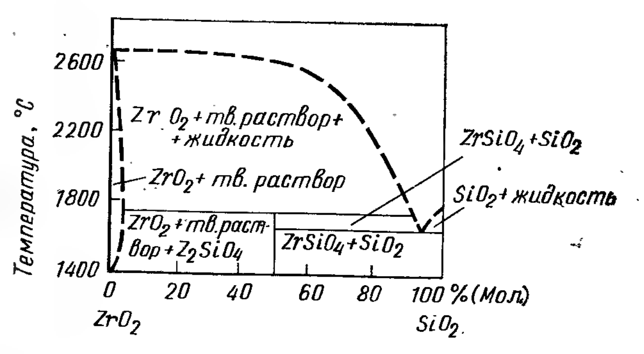


Рис. 44. Диаграмма состояния системы ZrO_2—SiO_2

циркония $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Одна из особенностей циркона — его диссоциация на составляющие оксиды при нагревании до высоких температур.

$$ZrSiO_4 \rightleftarrows ZrO_2 + SiO_2.$$

Эта диссоциация носит обратимый характер и происходит при температуре около 1800° С (согласованных данных о температуре диссоциации $ZrO_2 \cdot SiO_2$ нет), причем ZrO_2 выделяется в криптокристаллической форме, а SiO_2 — в аморфной. В связи с тем, что циркон в определенном температурном интервале, зависящем от степени чистоты $ZrSiO_4$, разлагается на составляющие оксиды, он не имеет определенной температуры плавления. Добавки, такие как CaO, FeO, резко снижают температуру диссоциации циркона. Однако, несмотря на диссоциацию, изделия из циркона обладают огнеупорностью около 2000° С.

Циркон не является пластичным материалом, поэтому для производства изделий из него применяют методы непластичной технологии. Оптимальная температура обжига цирконовых изделий 1550—1600° С. Обжигать изделия можно в воздушной среде. Циркон обладает кислыми свойствами. На него не действуют растворы кислот (за исключением HF) и щелочей. Однако в щелочных расплавах циркон разлагается. Он значительно устойчивее, чем ZrO_2, против действия восстанавливающих веществ, устойчив по отношению к кислым шлакам и малоустойчив по отношению к щелочным.

Циркон обладает весьма благоприятными теплофизическими свойствами, он имеет сравнительно небольшой коэффициент линейного расширения ($4{,}6 \cdot 10^{-6}$ при 1100 °С) и умеренную теплопроводность. Термостойкость циркона хорошая и превышает термостойкость корунда, диоксида циркония и муллита. Циркон обладает хорошими электроизолирующими свойствами: так, при 1130 °С его объемное удельное сопротивление составляет $1{,}2 \cdot 10^3$ Ом·см. Механическая прочность изделий из циркона высока. До настоящего времени циркон не получил широкого применения в технике главным образом из-за ограниченной добычи и высокой стоимости. Однако его широко используют в качестве добавок в массах, например в специальных видах фарфора, авто- и авиасвечных массах, в глазурях, обмазках. Введение циркона в качестве добавок улучшает термостойкость и электрофизические свойства изделий из него.

Цельзиановая керамика

Цельзиан — алюмосиликат бария, имеющий формулу $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (рис. 45). В природе он встречается в виде минерала такого же названия. Промышленные месторождения цельзиана неизвестны и цельзиановую керамику синтезируют. Цельзиан относится к группе полевых шпатов, но в отличие от широко применяемых в тонкой керамике калиевых и натриевых полевых шпатов (ортоклаза и альбита) имеет значительно большую температуру плавления (1740°С). Кристаллизуется цельзиан в моноклинной сингонии. Выше 1600°С существует гексагональная модификация. Минерал цельзиан имеет твердость по минералогической шкале 6, плотность 3,21—3,28 г/см³.

Технология изготовления цельзиановой керамики двухстадийная. Первая стадия представляет собой синтез цельзиана из тщательно смешанных мокрым способом каолина, глины и $BaCO_3$ при 1250—1300°С. Для

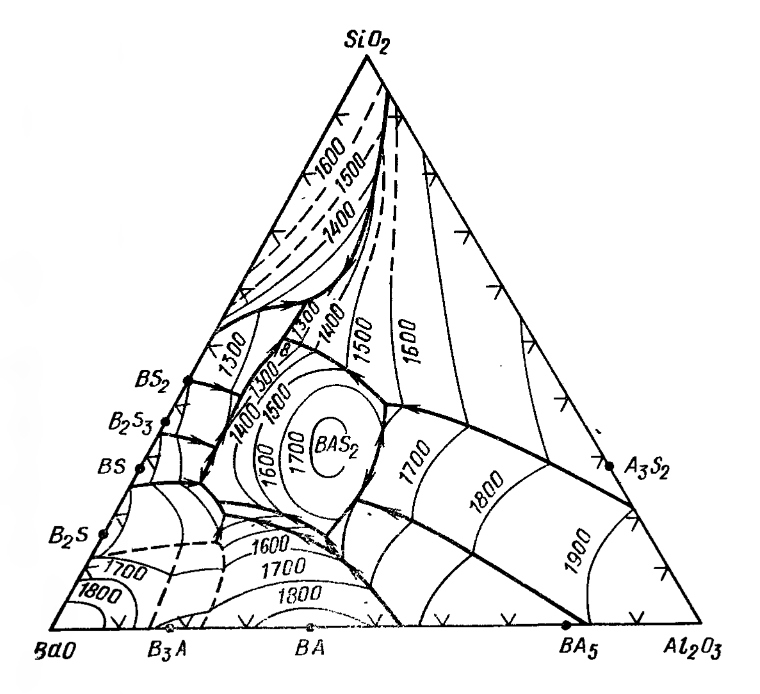


Рис. 45. Диаграмма состояния $BaO—Al_2O_3—SiO_2$

облегчения синтеза и снижения его температуры в массу вводят небольшие добавки $CaCO_3$, ашарита $2MgO\times\times B_2O_3\cdot H_2O$ и др. Эти добавки способствуют кристаллизации моноклинной модификации цельзиана. Синтез цельзиана сопровождается большей усадкой массы вследствие диссоциации $BaCO_3$ и дегидратации глины и каолина (до 40%). После обжига спек размалывают, вновь смешивают с сырыми материалами и оформляют в изделие преимущественно методом прессования. Изделия из цельзиана можно оформлять и другими методами непластичной технологии.

Температура обжига цельзиановой керамики 1380—1400°С. Обжигать изделия следует в слабоокислительной или нейтральной среде. Цельзиановая керамика имеет следующие свойства.

Плотность кажущаяся, г/см³	3—3,1
Диэлектрическая проницаемость	6,5—7
ТК ε, °С⁻¹	$+60\cdot10^{-6}$
Удельное объемное сопротивление, Ом·см:	
при 20°С	10^{15}—10^{16}
то же, и частоте 1 МГц	$(1—2)10^{-4}$
Пробивная напряжениость, Кв/мм	35—45
Предел прочности при изгибе, МПа	90—110
Коэффициент линейного расширения в интервале 20—100°С	$(2,1—2,2)10^{-6}$

Ценные свойства цельзиановой керамики (особенно термостойкость) позволяют применять ее в некоторых видах изделий для радиотехники (например, в каркасах катушек индуктивности).

Сподуменовая керамика

Керамику, в состав которой в преобладающем количестве входят литиевые соединения, принято называть литиевой. В тройной системе $Li_2O — Al_2O_3 — SiO_2$ имеются три кристаллических алюмосиликатных соединения (рис. 46):

$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ — эвкриптит;

$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$ — сподумен;

$Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 8SiO_2$ — петалит.

Эти соединения имеют уникальное для керамических материалов свойство: они обладают в области небольших температур (до 400—500°С) отрицательными коэффициентами линейного расширения. Практически

это означает, что такой материал при нагревании не расширяется, а, наоборот, сжимается.

Для изготовления литиевой керамики используют природное литийсодержащее сырье в виде перечисленных минералов (чаще всего распространен сподумен). В некоторых случаях Li_2O вводят через Li_2CO_3. Сподумен до 200°С имеет отрицательное значение ТКЛР; при 400°С — нулевое, а выше 400°С — слабоположительное значение. Петалит имеет нулевое значение указанного коэффициента при 700°С.

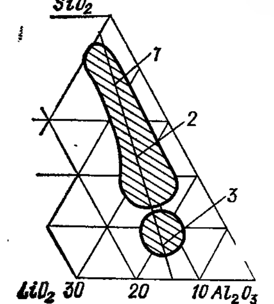


Рис. 46. Области составов системы LiO_2—Al_2O_3—SiO_2 с отрицательным термическим расширением

1 — петалит; *2* — сподумен; *3* — эвкриптит

Изделия литиевой керамики изготовляют методами пластичной технологии, если в массу вводят глину, и методами непластичной технологии, если масса непластична. Температура обжига литиевой керамики сравнительно невысока (1200—1250°С), так как литиевые минералы являются по существу плавнями, подобными полевому шпату. Ввиду очень короткого интервала спекания обжиг керамики затруднен. Изготовляют ее плотного и пористого строения. Пористая

Таблица 37. **Свойства литиевой керамики**

Свойство	Керамика	
	С-100 плотная	ЛС-9 пористая
Плотность, г/см³:		
истинная	2,47	—
кажущаяся	2,34	1,45—1,48
Пористость кажущаяся, %	0,2	37—38
Предел прочности, МПа:		
при статическом изгибе	60—80	40—50
при сжатии	450	120—150
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	—	$(1—5)10^{6}$
Диэлектрические потери, tg δ, при $f=$ =1 МГц и 20°С	70—80	—
Коэффициент линейного расширения в интервале температур, °С:		
20—100	1,7	0,56
20—700	1,85	0,49

керамика более термостойка. Литиевая керамика выдерживает без разрушения нагрев до 500—1000°C и охлаждение в проточной воде. Средние значения свойств литиевой керамики даны в табл. 37.

Высокая термостойкость литиевой керамики дает возможность применять ее в условиях, при которых изделия испытывают резкие перемены температур (например, футеровки индукционных печей, защитные трубки для термопар, радиотехнические изоляторы постоянных размеров и т. д.).

Волластонитовая керамика

Метасиликат кальция $CaO \cdot SiO_2$ — минерал, известный под названием «волластонит». Это соединение существует в двух модификационных формах: α-$CaO \cdot SiO_2$ — псевдоволластонит и β-$CaO \cdot SiO_2$ — собственно волластонит. Волластонит кристаллизуется в триклинной сингонии, а псевдоволластонит — в псевдогексагональной. При 1125°C волластонит необратимо переходит в псевдоволластонит с незначительным изменением объема. Температура плавления 1540°C. Плотность α-волластонита 2,905 г/см^3, а β-волластонита — 2,915 г/см^3. Твердость обеих модификаций, по Моосу, 4,5—6. Природные запасы волластонита весьма велики. Для получения изделий технической керамики используют главным образом природное сырье высокой чистоты. Изделия готовят всеми методами непластичной технологии.

Волластонит обладает хорошими электрофизическими свойствами, которые удовлетворяют требованиям некоторых изделий электротехнического и радиотехнического назначения. Средние значения свойств волластонитовой керамики:

плотность кажущаяся, г/см^3	2,7—2,85
диэлектрическая проницаемость	6,5—7
удельное объемное сопротивление, Ом·см	10^{13}
диэлектрические потери, tg δ, при $f=1$ МГц и 20°C	$(3-4)10^{-4}$
электрическая прочность, Кв/мм	30—50
коэффициент линейного расширения, °C^{-1}	$(5,6-7)10^{-6}$
предел прочности при изгибе, МПа	150—180

§ 3. Керамика на основе диоксида титана, титанатов, цирконатов и других соединений с подобными свойствами

Керамика, кристаллическую основу которой в обожженном виде представляют диоксид титана TiO_2 или титанаты щелочноземельных металлов, а также некоторые другие соединения с подобными им свойствами, объединена в один класс технической керамики по той причине, что все эти соединения обладают повышенным, высоким или даже сверхвысоким значением диэлектрической проницаемости по сравнению со всеми остальными керамическими материалами. Это отличительное свойство предопределяет их назначение в качестве материала для изготовления керамических конденсаторов и пьезоэлементов. Среди этого класса можно выделить группу материалов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами и применяемых для производства нелинейных конденсаторов — варикондов и пьезокерамических элементов. Особенности технологии изготовления этих материалов и их своеобразные свойства позволяют объединить их в отдельные группы.

Керамика на основе диоксида титана

Массы, из которых изготовляют керамические конденсаторы, образуют следующие системы: TiO_2; ZrO_2—TiO_2; $CaZrO_3$—$CaTiO_3$; Mg_2TiO_4—$CaTiO_3$; $CaSnO_3$—$CaZrO_3$—$CaTiO_3$; $LaAlO_3$—$CaTiO_3$; $BaTiO_3$—$Zn_2O_3 \cdot 3TiO_2$. Эти вещества получают химическим путем с последующей термической обработкой. Основу их составляют соответствующие оксиды TiO_2, ZrO_2, MgO, SnO_2, Al_2O_3, La_2O_3, из которых синтезируют требуемую кристаллическую фазу в ходе технологического процесса.

Высокая диэлектрическая проницаемость ряда материалов позволила резко снизить габарит и массу конденсаторов. Основной оксид, участвующий в формировании перечисленных масс, — TiO_2. В чистом виде диоксид титана в природе не встречается; его получают путем химической переработки титансодержащих руд: ильменита $FeTiO_3$, сфена $CaTiSiO_5$, перовскита $CaTiO_3$ и др. Диоксид титана TiO_2 существует в трех модификационных формах: анатаза, брукита и рутила (табл. 38).

Устойчивой является высокотемпературная форма — рутил, в которую необратимо переходят первые две формы TiO_2.

Таблица 38. **Свойства модификаций диоксида титана**

Модификация TiO_2	Кристаллическая система	Плотность, г/см³	Твердость по шкале Мооса	Показатель преломления N_g	N_p	Диэлектрическая проницаемость ε	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6 \times {}^\circ C^{-1}$	Температура перехода в рутил, °C
Анатаз	Тетрагональная	3,9	5—6	2,55	2,49	31	4,7—8,2	915
Брукит	Ромбическая	3,9—4	5—6	,7	2,58	78	14,5—22,9	650
Рутил	Тетрагональная	4,2—4,3	6	2,9	2,61	89* / 173	7,1—9,2	—

* Над чертой — перпендикулярно осн, под чертой — параллельно осн.

Диоксид титана широко используют в металлургии твердых сплавов, в производстве электродов, в качестве пигмента для красителей в лакокрасочной промышленности и для других целей. Требования к TiO_2 этих потребителей весьма различны. Для керамической промышленности выпускают TiO_2 специальной марки под названием «конденсаторная». Свойства этого TiO_2 регламентированы. По этим условиям в TiO_2 должно содержаться, %: TiO_2 — не менее 99; Fe_2O_3 — не более 0,1; P_2O_5 — не более 0,05; SO_3 — не более 0,4; влаги — не более 0,5. Размер зерен TiO_2 составляет 1—6 мкм.

Диоксид титана обладает сравнительно невысокой диэлектрической проницаемостью (ε поликристаллического рутила равна 114). На его основе были созданы первые керамические конденсаторы с весьма высокой по тому времени (1935 г.) электрической емкостью.

Технология изготовления. Керамические материалы для конденсаторов обозначаются буквой Т с индексом, показывающим среднее значение диэлектрической проницаемости этих материалов (Т-20, Т-80 и т. д.).

TiO_2 имеет очень большой отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (ТК $\varepsilon = -750 \cdot 10^{-6}$). Однако для ряда случаев необходим керамический материал со значением ТКε, близким к нулю, позволяющий создать термостабильный конденсатор в области определенного интервала температур. В массы для изготовления таких изделий наряду с TiO_2, имеющим отрицательное значение ТКε, вводят компонен-

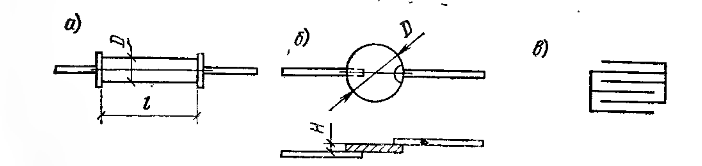


Рис. 47. Высокочастотные конденсаторы

а — трубчатый КТК (диаметр не более 5 мм); *б* — дисковый КДК (толщина не менее 0,5 мм, диаметр не более 17,5 мм); *в* — монолитный КМ

ты, образующие соединения с положительным значением ТКε, а именно MgO, Al_2O_3, ZrO_2 и др. В процессе обжига образуются новые кристаллические фазы в виде титанатов, цирконатов щелочно-земельных металлов, которые и придают конденсаторам необходимые свойства.

В этой группе разработаны материалы как с отрицательным, так и положительным ТКε, при этом его абсолютное значение невелико и находится в пределах (—80, +30) 10^{-6}. Их применяют для изготовления конденсаторов высокой стабильности. В ГОСТ 5458—75 они объединены в два класса (II и III).

Промышленность изготовляет конденсаторы низковольтные высокочастотные — для радиотехники, высоковольтные — для электротехники сильных токов. Низковольтные высокочастотные конденсаторы выпускают трех основных типоразмеров (рис. 47): дисковые КДК, трубчатые КТК, слоистые-КС и монолитные КМ. Высоковольтные конденсаторы выпускают трех видов: трубчатые, горшковые и боченочные (рис. 48). По размеру и массе они больше, чем высокочастотные, масса которых равна нескольким граммам и меньше.

Высоковольтные конденсаторы изготовляют из титановых масс с добавками SrO, Bi_2O_3, ZrO_2 и др. Компоненты, которые входят в состав конденсаторных масс, включая диоксид титана, относятся к непластичным материалам.

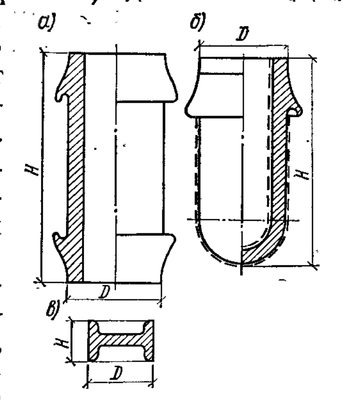


Рис. 48. Высоковольтные конденсаторы

а — трубчатый; *б* — горшковый; *в* — боченочный

Таблица 39. **Состав конденсаторных масс**

Компонент	Масса Т-20	Масса Т-80	Компонент	Масса Т-20	Масса Т-80
TiO_2	32,3	87	Глина пластичная	9,8	3
ZrO_2	46,1	5	$BaCO_3$	6,9	2
Бентонит	4,9	2	Плавиковый шпат	—	1

Простейшей связкой является глина, которая входит в состав многих конденсаторных масс. Однако в некоторые массы глину не вводят, и изделия изготовляют методами непластичной технологии с введением временных органических связок. Материалы системы ZrO_2—TiO_2 широко применяют в конденсаторном производстве. В этой системе имеется только одно двойное соединение, а именно ортотитанат циркония $ZrTiO_4$. Для изготовления конденсаторной керамики имеет значение не только сам ортотитанат циркония, но и составы, лежащие в области твердых растворов системы $ZrTiO_4$ — TiO_2. Меняя соотношение $ZrTiO_4$ и TiO_2, можно получить ряд материалов с монотонно меняющимися значениями ε и ТКε, чем и пользуются в производстве керамических конденсаторов с диэлектрической проницаемостью от 40 до 80 и ТКε от $-100\cdot10^{-6}\cdot°C^{-1}$ до $-750\cdot10^{-6}\cdot°C^{-1}$. Массой с наиболее высоким содержанием TiO_2, в которой кристаллическая фаза представлена $ZrTiO_4$ и его твердым раствором в TiO_2, является Т-80 (табл. 39).

В массе Т-20 основная кристаллическая фаза — $ZrTiO_4$. Диэлектрическая проницаемость $ZrTiO_4$ равна 40, но введение глины, у которой ε равно 7, снижает диэлектрическую проницаемость массы Т=20 до 18—24. В состав масс Т-20 и Т-80 добавляют небольшое количество BaO через $BaCO_3$, которая, вступая во взаимодействие с глинистыми веществами, образует барийалюмосиликатное стекло, обладающее положительным ТКε. Для производства преимущественно высоковольтных конденсаторов горшкового типа находит применение масса Т-150, основу которой составляет титанат кальция $CaTiO_3$ (табл. 40).

Промышленность выпускает высокочастотные конденсаторы в большом количестве — десятки миллионов в год. Поэтому при производстве таких мелких деталей

Таблица 40. **Свойства некоторых конденсаторных масс**

Свойство	Масса Т-20	Масса Т-80	Масса Т-150
Предел прочности при изгибе, МПа	70	80	100
Диэлектрическая проницаемость при 20°С	18—24	65—100	140—160
ТКε, 10^{-6}, в интервале 20—80°С	—(50±20)	—(700±±100)	—(1300±±200)
Диэлектрические потери, $tg\,\delta\cdot10^4$, при радиочастотах и температуре, °С:			
20±5	60	60	50
80±5	80	80	—
Удельное объемное сопротивление ρ_V, Ом·см	10	10	10
Пробивная напряженность, Кв/мм	8	8	10

имеет большое значение механизация большинства производственных процессов. Для прессования дисковых конденсаторов сконструированы специальные прессы-автоматы. Трубчатые конденсаторы протягивают на поршневых прессах. Сконструированы полуавтоматы, в которых протяжка совмещена с последующей сушкой. Сушат изделия на роликовой сушилке.

Температура обжига конденсаторных масс зависит от состава массы и вида изделия и находится в пределах 1250—1350°С. Большинство масс и изделий обжигают один раз. Конденсаторы металлизируют серебром, припаивают к ним выводы, после чего покрывают цветной, соответствующей классу материала по ТКε эмалью. Все эти операции выполняют на полуавтоматах. Конденсаторную керамику, в состав которой входят TiO_2 или другие соединения титана, следует обжигать в слабоокислительной среде во избежание восстановления титана до низшей валентности. Обычно изделия обжигают в электрических туннельных печах с карбидокремниевыми нагревателями.

В производстве конденсаторной керамики в большинстве случаев прибегают к предварительному синтезу необходимой кристаллической фазы в порошках или брикетах (спеки). Необходимость такого синтеза обусловлена большими усадками массы, обильным газовыделением из разлагающихся солей, что влечет за собой недо-

пустимую деформацию изделий. В отдельных случаях производят раздельный синтез входящих в состав масс кристаллических фаз, например титанатов и цирконатов. Только в отдельных случаях синтез совпадает с однократным обжигом изделия.

До последнего времени наиболее распространенным был синтез кристаллических фаз, входящих в конденсаторную керамику, путем обжига смеси соответствующих оксидов, иногда солей. Однако этот способ имеет тот недостаток, что фазовый состав синтезированной керамики не стабилен и зависит от колебаний в технологическом режиме (температуры, среды обжига, состава и содержания примесей и др.). Поэтому в производстве конденсаторной керамики, особенно высокочастотной, все в большей степени начали применять химические методы подготовки кристаллических фаз. В частности, изготовление твердого раствора алюмината лантана — титаната кальция осуществляют методом совместного осаждения. Смесь растворов азотнокислой соли лантана и $TiCl_4$ осаждают углекислым аммонием при pH=7,8—8,2. В результате прокаливания осадка при 1100—1200°С образуется твердый раствор (Ca, La) (Ti, Al)O_3. Температура спекания подготовленного таким образом материала на 150—200°С ниже, чем температура спекания материала соответствующего состава, но полученного путем синтеза чистых оксидов в виде их порошков, и составляет 1350°С.

Система $AlLaO_3$—$CaTiO_3$ в настоящее время является основной для производства конденсаторов типа КМ в весьма широком диапазоне составов и свойств. Обладая сравнительно небольшим значением диэлектрической проницаемости, конденсаторы состава $AlLaO_3$—$CaTiO_3$ обладают малым и переменным значением ТКε, что является важнейшим условием эксплуатационных свойств конденсатора. В производстве конденсаторной керамики применяются различные методы оформления изделий в зависимости от их формы и размеров. Конденсаторы трубчатой формы изготовляют протяжкой пластифицированной массы, дисковые прессуют, горшковые льют в гипсовые формы с последующей механической обработкой. Некоторые виды конденсаторов производят литьем под давлением.

Для изготовления многослойных конденсаторов типа КМ применяют метод пленочного литья. Многослойные

конденсаторы характеризуются более высокой удельной емкостью по сравнению с другими типами, т. е. емкостью 1 см³ конденсатора. Технология пленочного литья включает следующие операции: получение тонких пленок строго определенной толщины из пластифицированных масс; вырубка из пленки заготовок определенной геометрии; металлизация одной стороны заготовки палладиевой пастой; сборка и прессование пакета (8—10 слоев); вырубка в размер конденсатора; спекание конденсатора; серебрение торцовых поверхностей; пайка выводных электродов; эмалирование. Массы пластифицируют раствором каучука в ацетоне или бензине. Шликер отливают через щелевое отверстие на непрерывно и медленно движущуюся полиэтиленовую подложку. Для соблюдения заданного размера, составляющего 70—160 мкм, пленку вальцуют. Из отвердевшей пленки вырезают заготовки в виде полос необходимого размера, металлизируют палладиевой пастой. Так как многослойные конденсаторы обжигают один раз и металлизируют по закрытой поверхности, металл применяют с температурой размягчения, близкой к температуре обжига.

После разрезания пакетов на роликовых ножах металлизированные полосы собирают в пакет и допрессовывают на гидравлических прессах при давлении 120—150 МПа. Спрессованные пакеты обжигают и разрезают на заданный размер конденсатора. Обжигают пакеты в окислительной среде в печах карбидокремниевыми нагревателями при температуре, свойственной конкретному составу масс (1300—1400°С).

Металлизированные слои соединяют друг с другом путем вжигания серебра на торцовые поверхности. К этим поверхностям припаивают проволочные выводы. Для повышения электрической прочности и влагостойкости конденсаторов пакеты глазуруют легкоплавкой глазурью (820—900°С). Для защиты конденсаторов от влаги и загрязнений конденсаторы покрывают эмалью. Цвет эмали должен соответствовать группе по значению и знаку ТКε. Технологические процессы изготовления многослойных конденсаторов поддаются механизации и весьма производительны. Отдельные технологические операции могут иметь различное аппаратурное решение.

Другие материалы в системе $BaO - TiO_2$

В системе $BaO - TiO_2$ образуется большое количество соединений с различным соотношением входящих в нее оксидов. Для производства керамики используют соединения $BaTi_4O_9$ и $Ba_2Ti_9O_{20}$. Первый из них — тетратитанат бария содержит 67,58% TiO_2 и 32,4% BaO, имеет плотность 4,47 г/см³. Синтезируется из TiO_2 и $BaCO_3$ при 1150—1300°С. Так как тетратитанат бария плохо спекается, в него вводят добавки (Al_2O_3, Cr_2O_3, ZrO_2, CeO_2, La_2O_3 — ZnO и др.). Наиболее эффективно действуют комплексные добавки Al_2O_3—Cr_2O_3 и CeO_2—La_2O_3—ZnO в небольших количествах, образуя твердые растворы тетратитаната бария.

Образующиеся на поверхности зерен $BaTi_4O_9$ пленки твердого раствора тормозят рост кристаллов, образуя мелкокристаллическую керамику. Изделия из синтезированного тетратитаната после его тонкого помола изготовляют различными методами технологии с обжигом изделий при 1350—1400°С. Подобным образом может быть синтезирована фаза $Ba_2Ti_9O_{20}$ при 1250—1400°С с введением 2—3% по массе модификатора в виде B_2O_3. Некоторые свойства керамики из этих соединений приведены в табл. 41.

Изделия марок БА-35 и БР-1 могут использоваться в качестве подложек СВЧ-микросхем, резонаторов,

Таблица 41. **Свойства керамики из титанатов бария**

Свойство	Керамика из титанатов		
	$BaTi_4O_9$		$Ba_2Ti_9O_{20}$ марки БТ-III
	марки БА-35	марки БР-1	
Плотность кажущаяся, %	95—98	95—98	95—98
Предел прочности при изгибе, МПа	120	120	100
Микротвердость, ГПа	9	9	7
Диэлектрическая проницаемость при $f=10^{10}$ Гц	344	35	25
Диэлектрические потери, $\operatorname{tg}\delta$, при $f=10^{10}$ Гц и 20°С	$2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10^{15}	$4\cdot10^{15}$	$2\cdot10^{15}$
ТК $\varepsilon\cdot10^{-7}$	±20	±20	±50
Коэффициент линейного расширения, $10^{-6}\cdot°C^{-1}$	9,5	9,5	10,6

фильтров и в качестве конструктивных элементов магнитных головок, где они хорошо сочетаются с ферритами по коэффициенту линейного расширения.

Сегнето- и пьезоэлектрическая керамика

В 1944 г. советскими учеными Б. М. Вулом и И. М. Гольдман были обнаружены сегнетоэлектрические свойства у искусственно синтезированного керамического материала — титаната бария $BaTiO_3$. Это положило начало существованию сегнетокерамики. В 1949 г. А. В. Ржановым впервые были обнаружены пьезоэлектрические свойства у $BaTiO_3$. В последующие годы было синтезировано и детально изучено большое количество керамических материалов, являющихся пьезоэлектриками. К ним относятся титанаты, цирконаты, ниобаты, танталаты щелочно-земельных металлов и их комбинации, ниобаты, танталаты щелочных металлов — сегнетоэлектрики сложного состава. Перечисленные материалы представляют собой либо индивидуальные химические соединения, либо твердые растворы двух и более структуроподобных соединений. Первым веществом, у которого в 1880 г. (братья П. и Ж. Кюри) был обнаружен пьезоэлектрический эффект, а вскоре необычные диэлектрические свойства, была сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6\cdot4H_2O$ — двойная натрий-калиевая соль винной кислоты. С тех пор вещества, обладающие необычными диэлектрическими свойствами, подобными тем, что были обнаружены у сегнетовой соли, называют сегнетоэлектрическими.

Отличительной особенностью сегнетоэлектриков в отличие от обычных диэлектриков является резко выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля — $\varepsilon = f(E)$. Как правило, значение диэлектрической проницаемости ε сегнетоэлектриков велико и имеет максимум температурной зависимости в некоторой области температур. Другое особенно важное свойство сегнетоэлектриков — наличие у них так называемого сегнетоэлектрического гистерезиса, т. е. явления отставания (от лат. histeresis — отставание) изменения величины поляризации от изменения напряженности поля. Графически эта зависимость может быть изображена в виде своеобразной петли, называемой петлей сегнетоэлектрического гистерезиса (рис. 49). Сегнетоэлектрики характеризуются тем, что в некоторой определенной для каждого вещества области

7 Зак. 350

температур у них существует так называемая спонтанная поляризация, т. е. самопроизвольная ориентация молекул, образующих электрический момент.

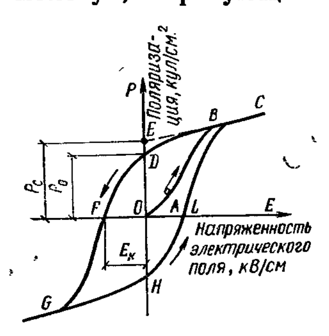


Рис. 49. Схематическое изображение сегнетоэлектрической петли гистерезиса

P_c — спонтанная поляризация; P_0 — остаточная поляризация; $E_к$ — коэрцитивное поле

Области, в которых поляризованные заряженные частицы образуют диполи одинаковой ориентации, называются доменами. Если на сегнетоэлектрик начнет действовать внешнее электрическое поле, домены начнут постепенно ориентироваться в направлении действия поля. В первый момент, когда внешнее поле еще не в состоянии повлиять на переориентацию противоположно направленных доменов, изменение поляризации будет протекать линейно, как у обычного диэлектрика (на рис. 49 — по участку прямой *OA*). При возрастании напряженности электрического поля начнут переориентироваться в положительном направлении домены, направленные в противоположную сторону. Возрастание поляризации будет протекать по нелинейному закону, все время увеличивая эффект поляризации (участок *AB*).

При дальнейшем увеличении напряженности поля будет достигнуто такое состояние, при котором все домены будут ориентированы в одном положительном направлении (отрезок *BC*). Если теперь постепенно уменьшать напряженность электрического поля *E*, кривая не совпадает с кривой поляризации, а будет изменяться по кривой *СД*. При уменьшении поля до нуля домены не возвратятся в исходное состояние, а останутся в ориентированном положительном направлении состоянии. Отрезок *ОД* будет представлять остаточную поляризацию. Отрезок *OE* — величина спонтанной поляризации или то же самое, что поляризации насыщения.

Чтобы поляризация стала равной нулю, т. е. сегнетоэлектрик был бы полностью деполяризован, надо приложить некоторое отрицательное электрическое поле. Это поле носит название коэрцитивного поля *E* (отрезок *OF*). По величине коэрцитивного поля судят о «жесткости» сегнетоэлектрика. Если оно велико, сегнетоэлектрик называют сегнетожестким, если мало — сегнетомягким. При дальнейшем увеличении поля в отрицательном направлении все домены ориентируются в этом направлении (участок *FG*). При повторном изменении направления поля цикл завершается (участок *HC*), образуя петлю.

Таким образом, в зависимости от направления поля знак спонтанной поляризации может быть изменен под влиянием этого поля. Это свойство сегнетоэлектриков — их существенная особенность.

Существование электрического момента связано с изменением структуры сегнетоэлектрика в точках фазового перехода. Температура фазового перехода является критической для появления или исчезновения спонтанной поляризации сегнетоэлектрика и носит название температуры Кюри. Диэлектрическая проницаемость в точке Кюри достигает наибольшего значения, а выше этой температуры сегнетоэлектрические свойства исчезают. При снижении температуры ниже точки Кюри сегнетоэлектрические свойства появляются вновь. Однако сегнетокерамика не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Они возникают только после того, как керамика будет подвергнута воздействию сильного постоянного электрического поля, в результате чего произвольно направленные диполи ориентируются под влиянием этого поля в одном определенном направлении. Этот процесс, носящий название поляризации, является характерным в производстве пьезокерамики.

Пьезоэлектрические свойства керамики, или пьезоэффект, заключаются в том, что при приложении механической нагрузки изменяется поляризация пьезоэлектрика и на его поверхности появляются избыточные заряды, которые могут быть сняты и направлены в цепь. При помещении пьезоэлектрика в электрическое поле в нем возникнут механические напряжения, сопровождаемые изменением размера образца, что также вызывает изменение поляризации пьезоэлектрика.

В соответствии с видом подводимой энергии различают прямой или обратный пьезоэффект. Прямой пьезоэффект в зависимости от направления механического усилия может быть продольным или поперечным. При прямом продольном пьезоэффекте действие силы совпадает с направлением электрической оси поляризации, а при поперечном — с направлением, перпендикулярным электрической оси. Сказанное относится и к обратному пьезоэффекту.

Принято считать, что при действии сжимающих усилий возникает положительный заряд, при действии растягивающих — отрицательный. Соответственно будет вести себя пьезоэлектрик в полях с разным знаком — увеличиваться в размере в положительно заряженном либо сокращаться в отрицательно заряженном поле. Между механическим усилием, приложенным к пьезоэлектрику, и возникающим на его поверхности зарядом существует строго определенная зависимость

$$d_{ik} = Q/F,$$

где d_{ik} — пьезоэлектрический модуль; Q — заряд, возникающий на электродах образца; F — сила, приложенная к образцу.

Эта зависимость связана пьезомодулем d_{ik}, который является коэффициентом пропорциональности между электрическим зарядом, возникающим на электродах пьезоэлемента, и механическим напряжением. Численно пьезомодуль равен заряду, возникающему на единице поверхности пьезоэлектрика при приложении к нему единицы давления. Пьезомодуль в зависимости от направления электрической оси и действия силы обозначают буквой с индексами, например d_{31}, d_{33} и т. д. Для пьезоэлектриков с различной структурой практическое значение имеют три модуля: d_{31} — связывает заряд, возникающий под действием силы в направлении, перпендикулярном направлению поля поляризации; d_{33} — то же, под действием силы, совпадающей с направлением поляризации; d_{15} — связывает заряд, возникающий под действием механических напряжений сдвига.

Различают статический и динамический пьезомодули. Статический пьезомодуль характеризует пьезосвойства при статических нагрузках или постоянных электрических полях, а динамический — при переменных нагрузках и электрических полях. Пьезомодуль в системе CGSE имеет размерность см/ (ст. В) (статические вольты).

Для характеристики свойств пьезокерамики часто используют отношение d_{ik}/ε, определяющее так называемую чувствительность материала, а также значение электромеханического коэффициента связи K, представляющего собой своеобразный КПД пьезоэлектрика. Коэффициент электромеханической связи характеризует способность пьезоэлектрика к трансформации механической энергии в электрическую и достигает значения 0,8.

Сегнетоэлектрическими свойствами обладает большинство титанатов щелочно-земельных металлов второй

Таблица 42. **Некоторые свойства титанатов**

Титанат	Тип кристаллической решетки	Температура Кюри, °С	Значение при 20°С
Кальция	Перовскит	210	115
Стронция	«	—263	155
Бария	«	120	1000
Кадмия	«	—223	150
Свинца	«	500	46

группы и некоторых других металлов. Все эти титанаты имеют повышенную или высокую диэлектрическую проницаемость (табл. 42). Особенно высокое значение ε имеет титанат бария.

Титанаты Ca, Sr, Cd, Ba, Pb имеют структуру типа минерала перовскита ($CaTiO_3$) и кристаллизуются в кубической системе (рис. 50). В этой кристаллической системе ион Ti^{4+} может быть заменен четырехвалентными ионами Zr^{4+}, Hf^{+4}, Th^{+4} и др., а двухвалентный Ca^{2+} на Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}. Почти все указанные титанаты обладают особенностью образовывать между собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью. Это свойство используют для корректировки свойств керамических материалов, изготовляемых на основе этих титанатов. Различные сочетания двойных и тройных твердых растворов титанатов могут сдвинуть точку Кюри в сторону высоких и низких температур и обеспечить стабильность пьезоэлектрических свойств в широком диапазоне температур.

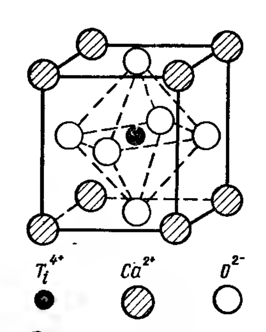


Рис. 50. Кристаллическая решетка типа перовскита

Керамика на основе титанатов

Титанат бария широко применяется для производства пьезоэлектрической керамики. Он кристаллизуется в решетке типа перовскита. Температура Кюри титаната бария 120°С. В его решетке ионы Ba^{2+} и O^{2-} образуют плотную октаэдрическую упаковку, ион титана находится в центре октаэдра, образованного шестью ионами кислорода. Выше температуры Кюри титанат бария имеет идеальную кубическую решетку (типа перовски-

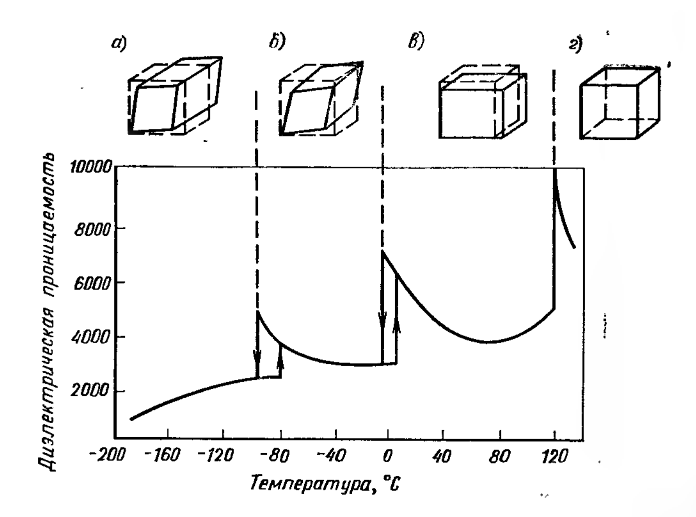


Рис. 51. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости различных форм $BaTiO_3$ и области их стабильности

а — ромбоэдрическая, ниже 90°С; *б* — ромбическая, между 5 н 90°С; *в* — тетрагональная, между 120 н 5°С; *г* — кубическая, выше 120°С

та). При охлаждении ниже 120°С, т. е. в сегнетоэлектрической области, решетка становится тетрагональной с отношением осей $a/в = 1{,}01$. Параметры решетки при такой структуре равны: $a = 3{,}986 \cdot 10^{-8}$ см, $b = 4{,}0259 \cdot 10^{-8}$ см.

По современным воззрениям, переход из кубической в тетрагональную решетку объясняется перемещением иона титана Ti^{4+} внутри кислородного октаэдра, в котором он находился, к одному из шести ионов кислорода на 0,01 мм от центра октаэдра. Ион кислорода также перемещается навстречу иону титана. Электронные оболочки титана и кислорода проникают взаимно примерно на $0{,}047 \cdot 10^{-8}$ см. В результате такого перемещения ионов асимметричное расположение ионов титана и кислорода в элементарной ячейке титана бария приводит к образованию дипольного момента.

При дальнейшем понижении температуры до 5°С отмечается второе полиморфное превращение $BaTiO_3$. Кристаллическая решетка переходит из тетрагональной в ромбическую, и, наконец, при —90°С ромбическая решетка переходит в ромбоэдрическую. Все три структуры обратимые и сегнетоэлектрические (рис. 51).

Таким образом, титанат бария имеет три точки Кюри и соответственно может находиться в четырех кристаллографических состояниях, три из которых сегнетоэлектрические.

Титанат бария применяют главным образом для изготовления пьезокерамических элементов и керамических конденсаторов. Он является искусственным материалом, его синтезируют из TiO_2 и $BaCO_3$. Так как $BaTiO_3$ лишен свойств пластичности, при изготовлении изделий из него используют органические связки. Наибольшее применение при производстве изделий имеют способы прессования, протяжки и горячего литья под давлением. Обычная для этих методов технология имеет несколько специфических особенностей. Технология изготовления изделий из $BaTiO_3$ двухстадийная. Первая стадия заключается в синтезе $BaTiO_3$. Большое значение имеет соблюдение стехиометрического отношения $BaO:TiO_2 = 1$. При его нарушении в любую сторону диэлектрическая проницаемость и пьезоэлектрические свойства титаната бария ухудшаются.

$BaTiO_3$ синтезируют путем обжига при 1300—1325°С в слабоокислительной среде с выдержкой 1—2 ч. Перед синтезом тонкоизмельченные компоненты тщательно смешивают и прессуют в брикеты для удобства их обжига. Установлено, что наиболее благоприятно влияет на свойства будущего пьезоэлемента мелкозернистая структура синтезированного титаната бария, имеющего размер отдельных кристаллов 3—5 мкм. Для этого не следует повышать температуру обжига $BaTiO_3$ и выдержку при обжиге. После дробления и тонкого помола порошок (суммарная поверхность 6000—8000 $см^2/г$) готов к дальнейшей обработке.

При прессовании массу рекомендуется пластифицировать 3%-ным водным раствором поливинилового спирта. Давление прессования 100 МПа. При горячем литье изготовляют шликер, который содержит 8—10% связки, состоящей из парафина (95%) и олеиновой кислоты (5%). Отлитые изделия проходят процесс удаления связки путем обжига в глиноземистой засыпке при 900—1000°С. Отформованные изделия из $BaTiO_3$ обжигают обычно в электрических печах с карбидокремниевыми нагревателями при температуре примерно 1330—1350°С. Обычно в шихту добавляют в качестве минерализатора 1% Al_2O_3.

Температура обжига титаната бария, синтезированного из химически чистых исходных материалов, составляет 1460°С, а из технических видов сырья — 1320—1360°С. Обжигать $BaTiO_3$ следует в слабоокислительной

среде во избежание частичного восстановления TiO_2, сопровождающегося потемнением образцов. Изделия устанавливают на шамотные подставки, предварительно посыпанные обожженным глиноземом. После обжига на изделия наносят тонкослойное серебряное покрытие — электроды. Серебрение производят вжиганием специально подготовленной пасты при 800—830°С в течение 10—30 мин при скорости нагрева 100—150°С/ч. Затем изделия подают на поляризацию.

Поляризацию производят в трансформаторном масле при нагреве до 110—115°С и напряженности поля 6—15 Кв/см. Степень поляризации пьезоэлемента зависит от приложенного напряжения, длительности воздействия электрического поля и температуры, при которой происходит поляризация. Установлено, что в первые дни после поляризации наблюдается ухудшение пьезоэлектрических свойств, и в первую очередь пьезомодулей. Однако после примерно 10 сут их значение стабилизируется. Повторная поляризация не вызывает увеличения пьезосвойств. Изделия из титаната бария имеют следующие значения (средние) некоторых свойств.

Плотность, г/см³	5,3—5,8
Диэлектрическая проницаемость (при нормальной температуре)	1100—1800
tg δ	0,02
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10^{12}—10^{13}
Пьезомодуль колебаний, см/(ст·В):	
продольных d_{33}	(4—6) 10^{-6}
радиальных d_{31}	(2—2,5) 10^{-6}
Чувствительность d_{ik}/ε, см/(ст·В)	(1,18—1,39) 10^{-9}
Коэффициент электромеханической связи K	0,18—0,37
Предел прочности, МПа:	
при сжатии	400—600
» растяжении	250
» изгибе	60—80

Диэлектрическая проницаемость, пьезомодуль, удельное объемное сопротивление $BaTiO_3$ зависят от температуры. На пьезоэлектрические характеристики татаната бария сильно влияют напряженность и частота электрического поля.

Титанат свинца и другие титанаты. Подобно титанату бария может быть синтезирован целый ряд титанатов, у которых ион Ba^{+2} замещен ионом двухвалентного металла Sr, Pb, Cd, Mg и др. Все эти соединения находят то или иное промышленное применение. Однако эти титанаты не используют в виде чистых соединений, а чаще всего в виде твердых растворов, которые они образуют между собой, а также с титанатом бария. Из ряда титанатов наиболее высокой температурой Кюри (490°С) обладает титанат свинца $PbTiO_3$.

При нормальной температуре $PbTiO_3$ имеет кристаллическую решетку тетрагональной системы с отношением длин ребер элементарной ячейки $c/a=1{,}0635$. Искажение осей у титаната свинца достигает 6%, т. е. он обладает наиболее ярко выраженным дипольным моментом из всех сегнетоактивных титанатов двухвалентных металлов. Выше 490°С $PbTiO_3$ имеет кубическую решетку типа перовскита.

Установлено, что механизм электрической поляризации $PbTiO_3$ отличается от механизма поляризации всех остальных титанатов. В титанате свинца дипольный момент образуется в результате передвижения катиона свинца, а не Ti^{4+}, как в $BaTiO_3$. Однако, несмотря на очень высокое значение сегнетоэлектрических свойств, этот материал в чистом виде не применяют. $PbTiO_3$ не удается получить в пьезоактивном состоянии в силу его сегнетожесткости, потому что при нормальных температурах градиент напряжения, необходимый для переориентации доменов, больше пробивного поля. При высоких температурах, близких к температуре Кюри, резко увеличивается проводимость $PbTiO_3$.

$PbTiO_3$ обладает большой летучестью и легко диссоциирует при нагреве выше 1000°С, что усложняет технологию изготовления изделий. Благодаря тому что $PbTiO_3$ активно образует твердые растворы с другими титанатами и подобными соединениями, он находит в настоящее время широкое применение в производстве пьезокерамики.

Из других титанатов находит применение титанат кальция. Самостоятельного значения он не имеет, так как не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Однако твердые растворы $CaTiO_3$ — $BaTiO_3$ отличаются более широким интервалом рабочих температур. Так, при 3%-ном содержании $CaTiO_3$ точка второго фазового перехода титаната бария сдвигается с 50 на 28°С, а при 5%-ном содержании $CaTiO_3$ — на 60°С, т. е. не наблюдается резкого изменения значений пьезоэлектрического модуля и диэлектрической проницаемости в области температур 5°С.

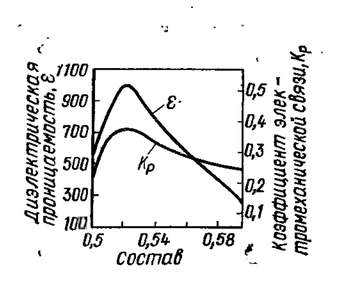
Пьзокерамические материалы системы «титанат

бария — титанат кальция» находят применение для изготовления излучателей. Небольшая добавка кобальта (0,75% $CoCO_3$) приводит к существенному снижению диэлектрических потерь, особенно в полях большой напряженности. Пьезокерамику (Ba, Ca) TiO_3 с добавкой кобальта применяют для изготовления пьезоэлементов, работающих в режиме излучения больших мощностей. Из тройных твердых растворов получил распространение состав (BaO, CaO, PbO) TiO_3. Этот материал обладает точкой Кюри выше 140°С, рабочей температурой примерно до 95°С и находит применение для изготовления электроакустических приемников.

Твердые растворы цирконатов — титанатов свинца (система ЦТС)

Пьезоэлектрические свойства были обнаружены у ряда цирконатов — титанатов свинца. Цирконат свинца $PbZrO_3$ кристаллизуется в кубической системе типа перовскита. При 230°С имеется фазовый переход из псевдомоноклинной структуры в кубическую, при котором резко выражен максимум диэлектрической проницаемости.

Обнаружено, что наиболее высокими значениями пьезоэлектрических свойств обладают твердые растворы цирконата — титаната свинца $Pb(ZrTi)O_3$, обычно называемые материалами системы ЦТС. При взаимной их растворимости в этой системе можно получить материалы с широко изменяющимися свойствами, такими как $T_к$, ε, d_{33}, $K_р$ и др. На рис. 52 приведена зависимость



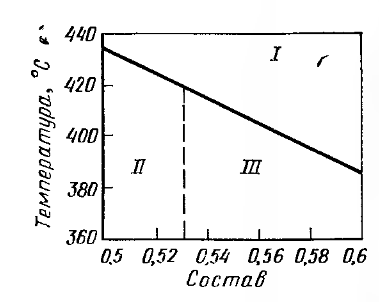


Рис. 52. Зависимость ε и $K_р$ от состава твердых растворов $Pb(Zr_{0,5-0,6}Ti_{0,5-0,4})O_3$

Рис. 53. Фазовая диаграмма твердых растворов $Pb(Zr\ Ti)O_3$ вблизи морфотропного превращения

Фазы: *I* — кубическая; *II* — тетрагональная; *III* — ромбоэдрическая

диэлектрической проницаемости ε и коэффициента электромеханической связи $K_р$ твердых растворов цирконата — титаната свинца от их состава. Максимальные значения ε и $K_р$ соответствуют составу $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, находящемуся вблизи границы морфотропного перехода между тетрагональной и ромбоэдрической фазами.

Введение малого количества модифицирующих добавок существенно улучшает и стабилизирует некоторые свойства пьезокерамики системы ЦТС. В качестве таких модифицирующих добавок применяют оксиды трех- и пятивалентных элементов, таких, как La_2O_3, Ta_2O_5, Nd_2O_3, Nb_2O_5, Cr_2O_3, в количестве 0,5—1%. Керамика в системе ЦТС имеет две сегнетоэлектрические фазы — тетрагональную и ромбоэдрическую. Между этими фазами существует морфотропная граница, положение которой зависит от концентрации компонентов. Вблизи фазовой границы наблюдается резкое изменение диэлектрических и пьезоэлектрических параметров.

Твердые растворы цирконата — титаната свинца с преобладанием диоксида титана кристаллизуются в тетрагональной системе, а богатые диоксидом циркония — в ромбоэдрической. Граница морфотропного перехода из тетрагональной модификации в ромбоэдрическую находится при концентрации 55% (мол.) $PbZrO_3$ и 45% (мол.) $PbTiO_3$, а граница существования тетрагональной формы $PbTiO_3$ — 47,5% (мол.), $PbZrO_3$ —52,5% (мол.) (рис. 53).

На основе системы ЦТС разработано большое количество пьезокерамических материалов, содержащих ту или иную добавку или их комбинацию. Большое практическое применение получил материал ЦТС-19 с добавкой пятиокиси ниобия.

$$Pb_{0,95}\,Sr_{0,05}\,(Zr_{0,53}\,Ti_{0,47})\,O_3 + Nb_2O_5.$$

Одна из особенностей производства керамики системы ЦТС — ее синтез и окончательный обжиг в условиях, сводящих к минимуму потери оксида свинца вследствие термической диссоциации. Если не будут приняты соответствующие меры, препятствующие удалению PbO, нарушится заданный состав твердого раствора и, как следствие этого, свойства пьезокерамики практически становятся нерегулируемыми.

Советские исследователи разработали оригинальный способ синтеза и обжига изделий системы ЦТС с полным сохранением заданной стехиометрии. Сущность

способа заключается в том, что твердые растворы цирконата—титаната свинца (а также любых других свинецсодержащих пьезоэлектриков) синтезируют в плотно закрывающихся, самозапирающихся в процессе обжига пакетах из никелевой ленты. Обжигают изделия в таких же пакетах в специальной засыпке, состоящей из оксида свинца и диоксида циркония и препятствующей термической диссоциации твердых растворов. Для обжига изделий из различных по составу материалов ЦТС применяют засыпки с различным соотношением ZrO_2 и PbO, колеблющимся от 1:1 до 1:4.

$Pb(ZrTi)O_3$ синтезируют обычно в электрических печах при 910°С с выдержкой 1,5 ч в условиях нейтральной или слабоокислительной газовой среды. В восстановительной среде могут восстанавливаться до низших валентностей три элемента, входящие в систему ЦТС: Pb, Ti и Zr.

Изделия из керамики ЦТС окончательно обжигают при 1210—1220°С с выдержкой в течение 3—4 ч. Обожженные изделия подвергают механической обработке для придания им строго регламентированных размеров, после чего их металлизируют. Изделия системы ЦТС с нанесенным металлическим покрытием (электродом) поляризуют при 140—300°С (в зависимости от составов) и напряженности поля 5—8 кВ/мм. С повышением температуры поляризации значение диэлектрической постоянной и пьезоэлектрического модуля, как правило, возрастает. Средние значения свойств некоторых распространенных видов пьезокерамики ЦТС следующие:

Диэлектрическая постоянная ε:	
до поляризации	1150—1350
после поляризации (при 180°С)	1350—1680
tg δ:	
до поляризации	0,0201
после поляризации (при 180°С)	0,0228
Пьезомодуль d_{31}, см/(ст·В)	$(4{,}12—4{,}65)10^{-6}$
Коэффициент электромеханической связи	0,43—0,52
Предел прочности при изгибе, МПа	100—120

Пьезокерамика на основе твердых растворов $Pb(Zr, Ti)O_3$ имеет значительные преимущества по сравнению с титанатом бария и твердыми растворами на его основе. Температура Кюри этой керамики более высокая, и, следовательно, ее можно использовать при более высокой температуре, чем $BaTiO_3$. Пьезосвойства материалов в системе ЦТС, как правило, более высокие и стабильные в широком температурном интервале. Благодаря этим качествам пьезокерамика на основе твердых растворов цирконатов — титанатов находит очень большое применение в технике и области ее применения постоянно расширяются. Керамику ЦТС применяют для работы как в режиме излучения, так и в режиме приема в виде пьезоэлементов самой различной формы.

Ниобаты, танталаты и другие соединения с поьезоэлектрическими свойствами

Сравнительно невысокая температура Кюри у титаната бария и других известных сегнетокерамических материалов вызвала необходимость поиска новых материалов, способных работать при высоких температурах. Такими материалами оказались ниобаты и танталаты одно- и двухвалентных металлов в виде отдельных соединений и твердых растворов различных комбинаций этих соединений.

Среди ниобатов наиболее высокой температурой Кюри обладает метаниобат свинца $PbNb_2O_6$ с точкой фазового перехода 570°С. Сегнетоэлектрическая фаза кристаллизуется в орторомбической системе, а высокотемпературная, не обладающая сегнетоэлектрическими свойствами, имеет деформированную структуру типа перовскита. $(Pb_xBa_{1-x})Nb_2O_6$. Промышленное применение нашли вый переход при —196°С. Метаниобат свинца из-за некоторых недостатков как самостоятельный материал не применяют, но в то же время он является основой пьезокерамических материалов в системе твердых растворов различных ниобатов.

Особенно благоприятными свойствами обладает керамика, представляющая собой твердый раствор ниобата бария и ниобата свинца, имеющий общую формулу $(Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Промышленное применение нашли твердые растворы состава $(Pb_{0,6}Ba_{0,4})Nb_2O_6$ и близкие к нему. Температура Кюри у составов, содержащих до 40% Ba, снижается и затем вновь возрастает у составов, содержащих до 80% BaO. Твердые растворы обладают и более низким значением диэлектрической проницаемости, чем чистый метаниобат свинца, ε которого в точке Кюри (570°С) достигает 7000, а при нормальной температуре — около 300.

Твердые растворы метаниобата свинца гораздо мень-

ше подвержены термической диссоциации, чем твердые растворы титанатов — цирконатов бария и свинца, благодаря чему их можно обжигать без специальных предохранительных мер. Керамика на основе ниобатов чрезвычайно чувствительна к химической чистоте исходной пятиокиси ниобия, пьезоэлектрические параметры ее изменяются при малейших изменениях в составе Nb_2O_5. В процессе обжига возможно восстановление Nb^{5+} до Nb^{4+}, что резко ухудшает сегнетоэлектрические свойства и снижает электрическую прочность керамики.

Для изготовления керамики среди других видов сегнетоэлектрических материалов применяют танталаты калия и натрия ($KTaO_3$, $NaTaO_3$), твердые растворы танталатов — ниобатов, станнаты, их твердые растворы и ряд других соединений. Производство сегнетокерамики вообще и пьезокерамики в частности является еще совсем молодой отраслью керамической технологии. Значение пьезокерамики в современной технике весьма велико. Многочисленные исследования в этой области проводятся в широком масштабе.

Горячее прессование существенно улучшает свойства пьезокерамики. Его ведут в корундовых или других пресс-формах при давлении до 15 МПа с выдержкой 1,5—2 ч при конечной температуре. При этом температура горячего прессования на 50—100°С ниже, чем температура обжига при обычном спекании. Свойства горячепрессованных пьезокерамических изделий на 20—25% превосходят свойства изделий, изготовленных по обычной технологии. Например, диэлектрическая проницаемость керамики из ЦТС-19 возрастает до 2250—2300 вместо 1700, K_p — до 0,6 вместо 0,47.

§ 4. Керамика на основе шпинелей

Шпинелями называют обширный класс соединений, кристаллизующихся в кубической системе. Их формула $Me^{2+}Me^{3+}O_4$, где Me^{2+} — ион элементов второй группы; Me^{3+} — трехвалентный ион, наиболее часто встречаются Al^{3+}, Cr^{3+}, F^{3+}, Co^{3+}. Число шпинелей очень велико. Свойства и области применения шпинелей весьма разнообразны. Наиболее подробно изучена так называемая благородная магнезиальная шпинель. Ее используют как огнеупорный, конструкционный и электроизоляционный материал. Часть шпинелей окрашена в интенсивные цвета ($CoAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ и др.) и применяется в качестве пигментов в керамических красках. Особую группу шпинелей с магнитными свойствами составляют шпинели, в которых трехвалентный ион — железо; они имеют общую формулу $MeO \cdot Fe_2O_3$ или $MeFe_2O_4$.

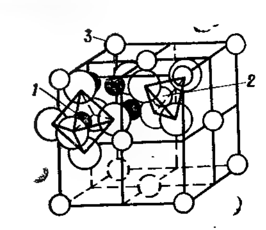


Рис. 54. Элементарная ячейка структуры шпинели

1 — катион в октаэдрическом положении в окружении шести ионов кислорода; *2* — катион в тетраэдрическом положении в окружении четырех ионов кислорода; *3* — ион кислорода

Технические свойства изделий из шпинелей в значительной степени зависят от структуры шпинели. Основа пространственной решетки шпинелей — плотная гранецентрированная упаковка кислородных ионов. Между кислородными ионами находится два вида промежутков — тетраэдрические и октаэдрические. Элементарная ячейка шпинели состоит из 8 молекул, т. е. 8 ионов Me^{2+}, 16 ионов Me^{3+} и 32 ионов O^{-2} — всего 56 ионов (рис. 54). В зависимости от расположения ионов Me^{2+} или Fe^{3+} в том или ином положении различают нормальные или обращенные шпинели. Нормальной называют шпинель, в элементарной ячейке которой все 8 двухвалентных ионов находятся в тетраэдрическом положении, а все 16 трехвалентных — в октаэдрическом. В обращенной или инвертированной шпинели 8 двухвалентных ионов и 8 трехвалентных ионов находятся в октаэдрическом положении, а остальные 8 трехвалентных — в тетраэдрическом. Смешанной называют шпинель, в которой имеются двухвалентные ионы не менее чем двух видов. Строение шпинелей оказывает решающее влияние на их магнитные свойства.

Из всего разнообразия шпинелей, кроме феррошпинелей, практическое применение нашли некоторые шпинели, обладающие высокой температурой плавления. Их основные свойства приведены в табл. 43. Такие шпинели кристаллизуются в кубической системе.

Чистые шпинели в природе встречаются крайне редко, обычно они содержат различные примеси. В технике пользуются синтетическими шпинелями. Шпинели синте-

Таблица 43. Основные свойства высокоогнеупорных шпинелей

Химическая формула	Плотность, г/см³	Температура спекания, °С	Цвет	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$
$MgAl_2O_4$	3,58	2135	Белый	5,93
$ZnAl_2O_4$	4,58	1930	»	8
$CoAl_2O_4$	4,37	1960	Синий	—
$NiAl_2O_4$	4,45	2020	Серо-зеленый	—
$MgCr_2O_4$	4,3	2330	Зеленый	9
$FeCr_2O_4$	5,11	2250	Коричнево-черный	8,5
$MgLa_2O_4$	—	2030	Белый	—

зируют путем спекания тонкодисперсной смеси составляющих оксидов. Они также могут быть синтезированы при электроплавке смеси соответствующих оксидов или другим способом. При синтезе шпинелей, содержащих оксиды переменной валентности, важно соблюдать соответствующую газовую среду, предохраняющую эти оксиды от окисления или восстановления. Шпинели, не содержащие оксидов переменной валентности, вполне устойчивы к действию различных газовых сред. Шпинели отличаются повышенной способностью к образованию твердых растворов замещения, причем многие из них обладают неограниченной взаимной растворимостью. Этим, в частности, пользуются для создания керамических пигментов, имеющих различные оттенки одного цвета.

Магнезиальная шпинель

Магнезиальная шпинель по своей структуре является примером нормальной шпинели. Постоянная решетка 0,806—0,808 нм, показатель преломления 1,718—1,719, твердость по минералогической шкале 8—9, плотность 3,58 г/см³, удельная теплоемкость 0,194 Дж/г при 20°С несколько возрастает с увеличением температуры. Благодаря высокой температуре плавления (2135°С) магнезиальную шпинель применяют как высокоогнеупорный материал, и ее свойства сопоставимы со свойствами оксидной керамики. Химически шпинель очень устойчива, не разлагается на оксиды до температуры плавления, не

вступает в реакцию с концентрированными минеральными кислотами. Щелочи действуют на шпинель в меньшей степени, чем корунд. Многие соли, например свинцовые, и шлаки, не реагируют со шпинелью. Шпинель устойчива по отношению к углероду. Многие металлы и их сплавы могут плавиться в тиглях из шпинели, не реагируя с ней.

Изделия из спекшейся шпинели получают по двухстадийной технологии. Первой стадией является собственно синтез шпинели, который проводится при обжиге брикета (спека) из тонкодисперсных MgO и Al_2O_3 при 1300—1400°С. Для прессования брикета применяют органические связки. После дробления и помола брикетов синтезированной шпинели из полученного порошка изготовляют изделия по одному из методов непластичной технологии. Температура обжига чистой шпинели составляет около 1750°С. Изготовлять изделия по одностадийной технологии не представляется возможным, так как при синтезе шпинели происходит расширение (линейное 7—8%, объемное 22—24%), вызванное уменьшением плотности шпинели (3,58 г/см³) по сравнению с плотностью глинозема (3,99 г/см³). Максимальное расширение происходит в области температур 1200—1300°С, совпадающих с завершением шпинелеобразования. Плотная спекшаяся шпинель обладает большой механической прочностью и высокими значениями электрофизических свойств.

Предел прочности, МПа:	
при сжатии на холоде	2000
» растяжении	До 150
» изгибе	120—150
Модуль, ГПа:	
упругости	220—250
сдвига	78—79
Коэффициент Пуассона	0,29
Диэлектрическая проницаемость ε	7,5—8
tg δ	$(4-6)10^{4}$
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при температуре, °С:	
100	10^{13-14}
1000	$1,4^{6-7}$

Массы с небольшим избытком MgO против стехиометрического состава шпинели лучше спекаются и обладают большей прочностью.

Феррошпинели и другие соединения с магнитными свойствами

Керамика, основу которой составляют железистые шпинели, или, как их называют, феррошпинели, приобрела очень важное значение в технике.

Феррошпинелями называют такие шпинели, у которых трехвалентным ионом обязательно является ион Fe^{3+}. Общая формула феррошпинели $MeFe_2O_4$ или $MeO \cdot Fe_2O_3$. В качестве Me^{2+} могут быть Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} и др. двухвалентные элементы. Подавляющее большинство железистых шпинелей являются ферромагнитными веществами, т. е. обнаруживают магнитные свойства при отсутствии магнитного поля или после его воздействия на них.

Неметаллические ферромагнитные вещества получили общее название «ферриты». К ферритам кроме феррошпинелей относятся также соединения Fe_2O_3 с другими оксидами, имеющими структуру, отличную от шпинелей. Феррошпинель называют простой, если в ее состав входит только один двухвалентный ион — $MeO \cdot Fe_2O_3$. Если феррошпинель представляет собой твердый раствор двух шпинелей, одна из которых не обязательно ферромагнитная, то такую шпинель называют смешанной, например $(Mn_x, Zn_{1-x})O \cdot Fe_2O_3$. Называют ферриты по двухвалентному иону, например $MnO \cdot Fe_2O_3$— марганцевый феррит. Феррошпинели способны образовывать твердые растворы, обычно типа замещения.

Основные сведения о природе ферромагнетизма. Согласно представлениям квантовой теории, магнетизм обусловлен движением электронов по орбитам вокруг ядра атома или вращением электрона вокруг своей оси, т. е. спином. Магнитные моменты возникают в системах, в которых имеются неспаренные $3d$-электроны и которые образуют нескомпенсированный магнитный момент. Элементарный магнитный момент электрона, называемый магнетоном Бора, равен:

$$\mu = eh/2mc = 9{,}27 \cdot 10^{-24},$$

где h — постоянная Планка; μ — магнетон Бора; m — масса электрона; e — абсолютная величина заряда электрона; c — скорость света.

Неспаренные электроны содержат некоторые атомы и ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками. Поэтому магнитными свойствами обладают шпинели, у которых двухвалентный ион представлен главным образом переходными с частично заполненными внутренними $3d$-электронными оболочками, например Ni^{2+}, Mn^{2+} и другими элементами. По этой же причине шпинели Zn, Cd, у которых число неспаренных электронов равно нулю, не обладают магнитными свойствами. Магнитные свойства феррошпинелей самым тесным образом связаны со структурой шпинели и распределением ионов металлов внутри кристаллической решетки шпинели. Ионы металлов, как указывалось, могут занимать одно из имеющихся в решетке шпинели положений — тетраэдрическое (A-положение) или октаэдрическое (B-положение), т. е. могут находиться в пустотах между четырьмя либо шестью ионами кислорода.

Многочисленными опытами и расчетами установлено, что ионы с большим радиусом и низкой валентностью (Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}), как и небольшие ионы с высокой валентностью, стремятся в тетраэдрическое положение. Небольшие же ионы с низкой валентностью и большие ионы с высокой валентностью (Ti^{4+}, Sn^{4+}) находятся в октаэдрическом положении.

Магнитные свойства феррошпинелей определяют суммарным спиновым моментом, приходящимся на одну формульную единицу.

Характерная особенность керамических магнитных материалов — их самопроизвольная (спонтанная) намагниченность без приложения внешнего магнитного поля. Области, в которых магнитные моменты (спины) ориентируются в одном направлении, называют магнитными доменами. Под влиянием внешнего магнитного поля первоначально ориентированные в различных направлениях домены могут постоянно ориентироваться в направлении воздействующего на них магнитного поля. Наличие доменной структуры ферромагнетиков доказано экспериментально. Возможны три случая ориентации магнитных доменов:

а) все домены ориентируются параллельно, как это схематично показано на рис. 55. В этом случае феррит, по принятой терминологии, относится к ферромагнетикам;

б) домены в результате отрицательного обменного взаимодействия между электронами исходных атомов кристаллической решетки ориентируются антипараллельно друг другу и их суммарный момент равен нулю.

а) б) в)

Рис. 55. Схематическая модель ориентации магнитного домена

а — ферромагнитного; *б* — антиферромагнитного; *в* — ферримагнитного

В этом случае феррит называют антиферромагнитным и он магнитными свойствами не обладает;

в) домены расположены антипараллельно, но их суммарный момент не равен нулю. Такие ферриты представляют собой нескомпенсированный ферромагнетик и, по терминологии Нееля, их называют ферримагнетиками. Они проявляют ферромагнитные свойства.

Наиболее распространен последний тип ферритов, и его магнитные свойства зависят от разности различно ориентированных магнитных моментов соседних атомов (ионов). Самый распространенный вид керамических ферритов — ферриты, изготовленные из феррошпинелей. Магнитные свойства феррошпинели зависят от расположения ионов Fe^{+3} и Me^{2+} в кристаллической решетке шпинели. Феррошпинели, обладающие магнитными свойствами, имеют структуру обращенной шпинели, т. е. половина ионов трехвалентного железа из обычного для них октаэдрического положения находится в тетраэдрическом. Формула обращенной шпинели записывается следующим образом:

$$\overleftarrow{Fe}^{3+}\,(\overrightarrow{Me}^{2+}\,\overrightarrow{Fe}^{3+})O_4.$$

Из этой записи следует, что ионы железа поровну находятся в различном координационном *А*- и *В*- положении и их магнитные моменты компенсируются. Суммарный спиновый момент феррошпинели определяется как разность спинового магнитного момента ионов, находящихся в *А*-положении (M_{AS}) и *В*-положении (M_{BS}), т. е.

$$M_S = M_{BS} - M_{AS}.$$

Неель, обосновавший современную теорию магнитных явлений ферритов, показал, что рассчитанные значения намагниченности насыщения практически совпадают с экспериментальными данными. Приводим значения спиновых магнитных моментов ионов переходных элементов, имеющих наибольшее применение при изготовлении ферритов шпинельного состава (табл. 44).

Таблица 44. **Спиновый магнитный момент ионов переходных элементов в магнетонах Бора**

Число электронов	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{4+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Число 3*d*-электронов	3	4	5	5	6	5	6	7	8	9
Число непарных 3*d*-электронов (спиновый магнитный момент)	3	4	5	5	4	5	4	3	2	1

Таблица 45. **Намагниченность насыщения, приходящаяся на одну молекулу простого феррита в магнетонах Бора (по Ситидзе и Сато)**

Ферриты	$M_{BS}-M_{AS}$	M_S, экспериментальные значения
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{Mn}\overrightarrow{Fe})O_4$	(5+5)—5=5	5
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{Fe}\overrightarrow{Fe})O_4$	(4+5)—5=4	4,2
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{CO}\overrightarrow{Fe})O_4$	(3+5)—5=3	3,3
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{Ni}\overrightarrow{Fe})O_4$	(2+5)—5=2	2,3
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{Cu}\overrightarrow{Fe})O_4$	(1+5)—5=1	1,3
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{Mg}\overrightarrow{Fe})O_4$	(0+5)—5=0	1,1
$\overleftarrow{Fe}\,(\overrightarrow{Li}_{0,5}\,\overrightarrow{Fe}_{1,5})O_4$	(0+7,5)—5=2,5	2,6
$Zn\,(\overrightarrow{Fe}\overrightarrow{Fe})O_4$	(5—5)—0=0	0
$Cd\,(\overrightarrow{Fe}\overrightarrow{Fe})O_4$	(5—5)—0=0	0

Пользуясь этими значениями спиновых моментов, можно вычислить и суммарный спиновый момент, как это наглядно представлено в табл. 45.

Путем введения различных ионов и образования твердых растворов можно регулировать намагниченность насыщения ферритов. Например, при введении немагнитной феррошпинели цинка ионы цинка занимают свойственное им тетраэдрическое положение, при этом эквивалентное число ионов Fe^{3+} переходит в октаэдрическое положение (рис. 56).

Магнитную керамику, как и всякий магнитный материал, оценивают по ряду свойств. Важнейшими свойствами являются магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость. Магнитная восприимчивость $\varkappa$ определя-

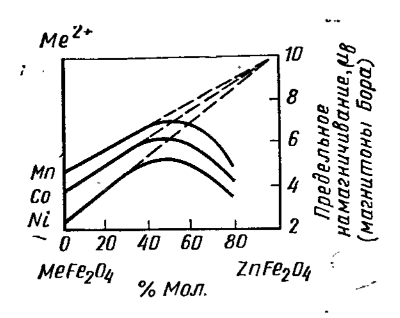


Рис. 56. Изменение предельной намагничиваемости некоторых ферритов при введении их в твердый раствор добавок феррита цинка

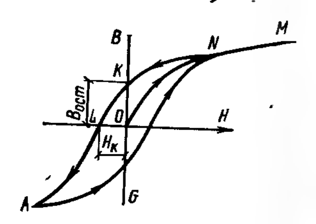


Рис. 57. Схематическое изображение петли магнитного гистерезиса

$B_{ост}$ — остаточное намагничивание; $H_к$ — коэрцитивная сила

ется как отношение намагниченности к напряженности внешнего магнитного поля H:

$$\varkappa = J_m/H.$$

Эта величина — мера намагниченности вещества. Магнитная проницаемость связана с магнитной восприимчивостью следующей зависимостью:

$$\mu = 1 + 4\,\pi\,\varkappa.$$

Магнитная проницаемость показывает, во сколько раз усиливается магнитное поле в данной среде. Иногда значение μ бывает очень велико. Для каждого ферромагнетика существует некая предельная температура — температура Кюри, при которой вещество теряет магнитные свойства в результате теплового движения ионов.

Ферриты обнаруживают явление магнитного гистерезиса, которое заключается в том, что изменение магнитной индукции B запаздывает по отношению к изменению напряженности внешнего магнитного поля H (рис. 57). Если изменять H от нуля, то магнитная индукция будет возрастать до некоторого предела по нелинейному закону (отрезок ON), после чего кривая сменится прямой, идущей под некоторым углом к горизонтальной оси. Этот участок называют участком насыщения, и он соответствует выравниванию магнитных моментов в направлении поля.

При уменьшении напряженности поля до нуля магнитная индукция B не будет изменяться по кривой ON, а будет несколько запаздывать в уменьшении, и, когда

напряженность поля будет равна нулю, феррит будет иметь некоторую остаточную индукцию $B_{ост}$. Чтобы полностью размагнитить феррит, надо приложить магнитное поле противоположного направления. Напряженность магнитного поля $H_к$, полностью размагничивающая феррит, называется *коэрцитивной силой*. Форма петли магнитного гистерезиса определяет многие свойства феррита.

Ферриты, имеющие большую остаточную намагниченность (индукцию) и большую коэрцитивную силу, называются магнитожесткими, а ферриты, обладающие малой коэрцитивной силой,— магнитомягкими. Термин «магнитомягкие» или «магнитожесткие» указывает на то, с какой степенью трудности намагничивается или размагничивается феррит. Поскольку магнитожесткие ферриты имеют большую коэрцитивную силу, их применяют для изготовления постоянных магнитов. Коэрцитивная сила магнитомягких ферритов составляет 0,1—30 э, а магнитожестких —1700—3200 э.

Наиболее распространенными ферритами являются смешанные феррошпинели: никель-цинковые — $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$; марганцово-цинковые — $Mn_{1-x}Zn_xFeO_4$. Технология шпинельных ферритов различного состава, а также ферритов других соединений имеет много одинаковых операций. Подготовка феррита, помол порошков, оформление изделия, в некоторых случаях обжиг в основном совпадают.

Исходные материалы. В производстве ферритов исходными материалами являются оксиды соответствующих металлов либо их соли в виде карбонатов, нитратов, оксалатов. Большое значение имеет химическая чистота исходных материалов. Практические данные и научные исследования показывают, что общее содержание примесей более 0,1% влечет за собой изменение магнитных свойств ферритов. Содержание примесей до 0,2% может изменить значение начальной магнитной проницаемости в 3—5 раз.

В производстве ферритов применяют оксид железа (ч. д. а. по ГОСТ 4173—77). Оксид железа существует в двух основных модификационных формах: α- и γ-Fe_2O_3 (гематит). α-Fe_2O_3 неферромагнитен и кристаллизуется в ромбоэдрической системе, γ-Fe_2O_3 кристаллизуется в кубической структуре типа шпинели и обладает магнитными свойствами. Температура перехода γ- в α-форму точно не установлена и находится в пределах 1000°C.

В технологии ферритов широко применяются оксид марганца и его карбонат. Марганец, как известно, образует оксиды с переменной валентностью от 2 до 7. Для технологии ферритов наибольший интерес представляют MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3 и MnO_2. В марганцевой шпинели марганец находится в двухвалентном состоянии, поэтому оксид двухвалентного марганца (манганозит) соответствующей чистоты является основным сырьем. MnO имеет кубическую решетку $NaCl$. Стабилен при температуре выше 900°С. С понижением температуры переходит в оксиды с более высокой валентностью, главным образом в Mn_2O_3. Остальные компоненты ферритов применяют в виде солей квалификации х.ч. или ч.д.а. по соответствующим ГОСТам или ТУ.

Технология производства изделий из ферромагнитных шпинелей, как правило, двухстадийная. Первая стадия состоит в синтезе шпинели, а вторая — в изготовлении и обжиге изделий, изготовленных из синтезированной шпинели. Формально эта технология аналогична двухстадийной технологии изготовления пьезоэлектрических элементов. Ферриты других составов изготовляют также по двухстадийной технологии. Имеются различия в отдельных операциях при изготовлении тех или иных ферритов.

Свойства синтезированной шпинели во многом зависят от полноты происшедшей реакции шпинелеобразования. Последняя в свою очередь зависит от дисперсности реагирующих компонентов, а ее магнитные свойства — от чистоты исходных материалов. При внесении тем или иным способом каких-либо примесей или загрязнений посторонние ионы металлов будут внедряться в решетку синтезированной шпинели, нарушая заданный состав и ее свойства. Поэтому для производства ферритов требования к чистоте исходных материалов, соблюдению «стерильности» производства исключительно велики. В отношении стехиометрии составов они приближаются к требованиям ряда тонкохимических производств.

В настоящее время в производстве ферритов применяются три основных способа подготовки и синтеза масс.

Способ синтеза из порошков оксидов. Химически чистые дозированные в расчетном количестве оксиды измельчают до среднего размера зерен 1—3 мкм в условиях, исключающих загрязнение. Обычно для этого используют шаровые или вибрационные мельницы. Такую смесь оксидов после подсушки и растирания прессуют в небольшой по размеру брикет, который обжигают при температуре и длительности, близким к завершению процесса образования соответствующей шпинели. Обычно эта температура составляет 500—1000°С в зависимости от состава шпинелей. Обжигают преимущественно в туннельных печах в слабоокислительной среде. Недостаток способа — возможная неполнота синтеза из-за недостаточной однородности смеси и относительно крупных размеров частиц. Превышение температуры синтеза может вызвать изменение состава вследствие частичного испарения некоторых оксидов. Обожженный брикет вновь измельчают и направляют на формование изделий.

Способ термического разложения солей основан на смешивании расплава солей, содержащих кристаллизационную воду (кристаллогидратов). Обычно применяют сернокислые соли, у которых температура удаления кристаллизационной воды 280—300°С. Смесь сухих солей, рассчитанную по составу на формулу желаемого феррита, нагревают до 60—70°С с добавлением небольшого количества дистиллированной воды. При 60—70°С смесь расплавляется, а при 100—120°С закипает. Смесь нагревают до температуры, превышающей температуру разложения солей на 10—20°С, т. е. до 300—320°С. При нагреве происходит молекулярное смешивание солей, и при температуре, соответствующей потере кристаллизационной воды, смесь затвердевает. Обожженная смесь солей прокаливается при температуре 950—1100°С до полного удаления кислотного остатка. Прокаливание следует вести при хорошей вентиляции и поглощении отходящих газов. Прокаленный спек измельчают и из порошка прессуют брикеты, которые обжигают при 900—1000°С. Обожженные брикеты вновь дробят, измельчают в шаровой или вибрационной мельнице до необходимой дисперсности; подготовленный порошок поступает на изготовление изделия тем или иным способом непластичной технологии. Обжиг изделий будет рассмотрен далее.

Подготовка масс по способу термического разложения солей обеспечивает чистоту материала и полное завершение шпинелеобразования. Этот способ применяется в основном при изготовлении магнитомягких ферритов. Изделия, изготовленные таким образом, обладают стабильными магнитными свойствами.

Способ совместного осаждения гидрооксидов или углекислых солей. Из раствора смеси солей путем добавления углекислого аммония образуются углекислые соли. После промывки, фильтрации и сушки осадок прокаливают до полного разложения гидратов или карбонатов. Прокаленный осадок вновь измельчают, порошок брикетируют и обжигают при температуре, при которой завершается шпинелеобразование. Обожженные брикеты дробят, размалывают в порошок, и он поступает на изготовление изделий. Синтезированная по одному из описанных способов шпинель является исходным полупродуктом для изготовления изделий той или иной формы. Брикеты синтезированной шпинели измельчают в вибрационных или шаровых мельницах стальными шарами до зерен размером, соответствующим остатку на сите № 0,06 12—14% для прессовых и 4—5% для литьевых масс.

При оформлении изделий наибольшее распространение получили методы прессования и литья пластифицированных масс под давлением. При прессовании изделий в качестве связки используют 10%-ный водный раствор поливинилового спирта (его содержание 7% к массе порошка). Для обеспечения максимальной плотности отпрессованных изделий порошок гранулируют. Удельное давление прессования тощих феррошпинелевых масс обычно составляет 100—150 МПа. Для литья под давлением приготовляют литейный шликер, содержащий 10—11% парафина и 0,5% олеиновой кислоты. Шликер вакуумируют в течение 1 ч при 0,9—0,95 МПа и температуре 70—90°С.

Отливают изделия обычными методами, затем их подвергают утельному обжигу при максимальной температуре 800°С с выдержкой 1—2 ч.

Отпрессованные, а затем подсушенные и прошедшие выжиг связки изделия обжигают. Детали устанавливают на шлифованные шамотные плиты, предварительно посыпанные обожженным при 1350°С глиноземом слоем 1—2 мм, а иногда на бомзы из феррита соответствующего изделию состава. Температура обжига в зависимости от состава феррита 1000—1400°С. Общая длительность обжига 10—24 ч с выдержкой при окончательной температуре 2—6 ч. Ферриты обжигают обычно в электрических печах с силитовыми нагревателями.

Для получения феррита с заданными свойствами и составом необходимо установить газовую среду обжига. Выбор такой среды зависит от состава и свойств феррита. Идеальной средой для сохранения неизменно заданных состава и свойств феррита считается такая, в которой при всех температурах сохраняется равновесие между упругостью диссоциации феррита и давлением кислорода. Ферриты, как правило, являются сильнодиссоциирующими веществами. Степень диссоциации зависит, как известно, от температуры и для разных ферритов различна. Наиболее сильнодиссоциирующими являются марганцово-цинковые ферриты.

Марганцово-цинковый феррит стехиометрического состава и обладающий магнитными свойствами в процессе обжига и охлаждения должен сохранить свой заданный состав, т. е. марганец должен быть в двухвалентном состоянии. При нагреве на воздухе, когда парциальное давление кислорода возрастает, происходят окислительные процессы, и Mn^{2+} и Mn^{3+} будут окисляться до Mn^{4+}, нарушая тем самым заданную стехиометрию феррита и меняя его свойства. В случае охлаждения такого феррита нестехиометрического состава на воздухе последний сохранится и изделие не будет иметь магнитных свойств. Поэтому его охлаждают после обжига при 1300—1400°С в условиях понижающегося парциального давления кислорода, при которых происходит восстановление марганца до двухвалентного.

На практике для создания газовой среды с понижающимся парциальным давлением кислорода применяют охлаждение в вакуумной камере, куда помещается печь с карборундовыми нагревателями, в которой ведется обжиг. По мере охлаждения изделий парциальное давление кислорода снижается путем постепенного повышения вакуума по так называемой вакуумной программе (рис. 58). При обжиге в таких условиях давление в камере при помощи форвакуумных насосов снижают от атмосферного до 130—15 Па. Другой способ изменения парциального давления кислорода —

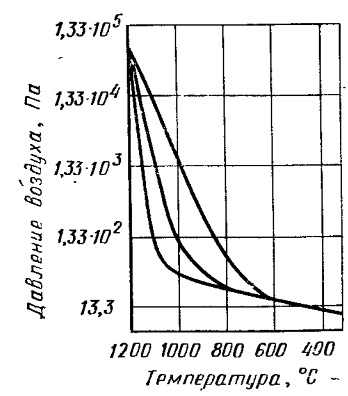


Рис. 58. Типовые программы давления воздуха в печи в зависимости от температуры при охлаждении изделий из Mn—Zn ферритов

обжиг в среде из смеси азота и кислорода, осуществляемый в герметичных туннельных печах со шлюзовой загрузкой и выгрузкой изделий. Необходимое парциальное давление кислорода создается изменением состава газа.

Никель-цинковые ферриты устойчивы в атмосфере воздуха при нормальном давлении до 1400°С, и поэтому их обжигают, включая и стадию охлаждения, в туннельных печах с карборундовыми нагревателями в обычной слабоокислительной воздушной среде, температура обжига Ni — Zn ферритов 1200—1400°С.

Следует отметить, что температуры, соответствующие полной ферритизации, т. е. полному завершению процесса образования ферритов, обычно ниже, чем температура полного спекания. Иными словами, по окончании процесса ферритизации материал обладает значительной пористостью, существенно снижающей магнитную проницаемость феррита. Чтобы материал достиг достаточной плотности, требуется немного повысить температуру, при этом завершаются усадочные явления и протекают рекристаллизационные процессы.

Свойства изделий из феррошпинелей. Многочисленные работы свидетельствуют, что наиболее благоприятными свойствами обладают ферриты с плотноспекшейся мелкозернистой (3—5 мкм) структурой при отсутствии внутрикристаллической пористости. Некоторые свойства ферритов приведены в табл. 46. Средние значения других свойств следующие:

Плотность, г/см³	3—5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	6,3
Коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot C^{-1}$	5—10
Теплоемкость, Дж/(г·К)	0,8

Составы и назначение ферритов весьма разнообразны. За рубежом ферриты именуются частными фирменными названиями, не отражающими природу их свойств (например, ферроксдюр, оксифер, феррокскуб, феррамика и др.). В СССР принята единая система классификации, в основу которой положена принадлежность феррита к группе материалов с определенными свойствами. Важнейшими группами являются магнитомягкие ферриты, ферриты для СВЧ, ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) и магнитотвердые ферриты. Магнитомягкие ферриты представляют собой керамику на основе системы $NiO—ZnO—Fe_2O_3$ (группа НН) и $MnO — ZnO — Fe_2O_3$(группа НМ). Ферриты для СВЧ-

Таблица 46. **Основные свойства простых ферритов**

Ферриты	Точка Кюри, °С	Начальная магнитная проницаемость	Коэрцитивная сила
$FeFe_2O_4$	585	70	3
$MnFe_2O_4$	300	250	0,4—1
$NiFe_2O_4$	590	30	4—10
$CoFe_2O_4$	520	1,1	400
$CuFe_2O_4$	455	90	1,5
$MgFe_2O_4$	440	60	11

диапазона по составу весьма разнообразны: это иттриевые феррогранаты $Y_3Fe_5O_{12}$ с различными добавками, твердые растворы на основе систем $MgO — Cr_2O_3 + Fe_2O_3$, $MgO — Al_2O_3 — Fe_2O_3$, $MgO — MnO — F_2O_3$ и др. с различными добавками. Ферриты СВЧ-назначения весьма чувствительны к колебаниям в режиме технологического процесса. Ферриты с ППГ изготовляют, как правило, на основе твердых растворов в системе $MgO — MnO — Fe_2O_3$ с введением добавок различных оксидов. Магнитотвердые ферриты на основе гексаферритов бария $BaO(Fe_2O_3)_6$ и стронция $SrO(Fe_2O_3)_6$, а также некоторых других соединений используются в качестве постоянных магнитов.

Области применения ферритов в современной технике разнообразны и обширны. Их используют в радиоэлектронике, радиотехнике и телевизионных устройствах, в радиолокационных приборах и радиорелейных системах связи, в качестве элементов памяти в ЭВМ, для постоянных магнитов и во многих других случаях.

§ 5. Хромиты редкоземельных элементов и иттрия

В последние годы привлекают к себе внимание двойные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия[1], в частности хромиты. Эти высокотемпературные материалы стойки к окислению и обладают высоким уровнем проводимости электронного типа и достаточно высокой химической устойчивостью, что и делает их перспективными для применения в ряде отраслей техники. Для всех редкоземельных оксидов характерно образование с оксидом хрома химического соединения вида $MeCrO_3$

[1] В дальнейшем иттрий будет условно отнесен к РЗЭ.

при соотношении Me_2O_3: Cr_2O_3=1:1. Хромиты РЗЭ относятся к структурному типу перовскита с общей формулой ABO_3, где А — РЗЭ, В — Cr^{3+}.

Существует ряд методов синтеза хромитов РЗЭ, в том числе твердофазный, методы совместного соосаждения с последующей термообработкой и др. Особенно рациональным оказался так называемый жидкофазный метод синтеза РЗЭ в «холодном» контейнере. Сущность этого метода состоит в высокочастотном плавлении, при котором осуществляется синтез (см. гл. II, § 3). Среди хромитов РЗЭ наиболее изучены и представляют практический интерес хромит лантана и хромит иттрия.

Хромит лантана в ряду других хромитов РЗЭ имеет самую высокую температуру плавления — около 2500°С. Плотность (пикнометрическая) 6,67 г/см³. При нормальной температуре имеет орторомбическую решетку. С повышением температуры решетка меняется и, по разным данным, видоизменяется в конечном счете до кубической.

Хромит лантана при высоких температурах (1800—2000°С) испаряется, скорость испарения при этих температурах от $2\cdot10^{-5}$ до $3,2\cdot10^{-6}$ г/(см²·с). Одна из особенностей хромитов РЗЭ при нормальных температурах — их значительная электропроводность и слабоположительный температурный коэффициент изменения электропроводности. При введении добавок щелочноземельных элементов электропроводность увеличивается (рис. 59), и этим пользуются в технике для изготовления токопроводящих керамических изделий. Следует отметить, что на проводимость хромита лантана как чистого, так и с добавками существенное влияние оказывают парциальные давления кислорода в окружающей среде. Теплопроводность хромита лантана невелика и, по некоторым данным, при 800°С равна 2,4 Вт/(м²·К). Среднее значение коэффициента линейного расширения хромита лантана без добавок $8,5\cdot10^{-6}\cdot°C^{-1}$.

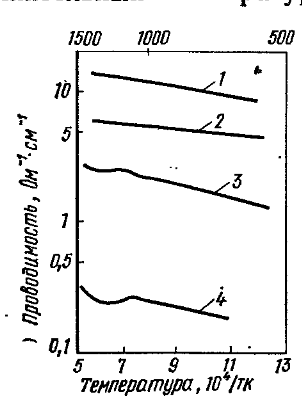


Рис. 59. Изменение проводимости твердого раствора хромита лантана состава $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-(x/2)}$ в зависимости от содержания Са

1 — x=0,10; 2 — x=0,05; 3 — x=0,02; 4 — x=0

Хромит лантана применяют

для изготовления нагревателей сопротивления, работоспособных до 1800°С на воздухе. Он перспективен для применения в качестве электродов в МГД-генераторах и других устройств.

Хромит иттрия имеет орторомбическую структуру решетки. Температура плавления чистого хромита иттрия 2380°С. Хромит иттрия — проводник дырочного типа. Однако более высокую проводимость имеет хромит иттрия, легированный щелочно-земельными элементами, в частности Са и Mg. Такой материал представляет собой твердый раствор в системе $YCrO_3$—$MgCrO_4$ и $YCrO_3$—$CaCr_2O_4$. Наиболее высоким уровнем проводимости обладают материалы с 15 и 20% легирующей добавки. Удельное сопротивление такого материала, Ом×см: при 20°С —0,05, при 1500°С —10. Плотноспеченный легированный хромит иттрия имеет низкую термостойкость. Поэтому для изготовления изделий применяют пористые изделия зернистого строения, которые имеют нижеприведенные значения свойств.

Относительная плотность	0,79
Проводимость, Ом⁻¹·см⁻¹, при температуре, °С:	
25	0,05
1300	10
1600	9
Коэффициент линейного расширения, $10^{-6}\cdot C^{-1}$, при 1000—1800°С	10
Теплопроводность, Вт/(м·ч), при температуре, °С:	
1000	1,7
1300	1,6
1500	1,8
Скорость испарения, г/(см²·с), при 1500° С на воздухе	$4,5\cdot10^{-8}$
Предел прочности при изгибе, МПа	16,2

Хромит иттрия, как и хромит лантана, является перспективным материалом для электродов МГД-генераторов и других устройств.

§ 6. Тугоплавкие бескислородные соединения

Тугоплавкие бескислородные соединения представляют собой обширный класс материалов, обладающих ценными свойствами — высокой температурой плавления и твердостью, электрическими, магнитными, химическими.

Подавляющее большинство тугоплавких бескислородных соединений из-за высокой, а в некоторых случаях исключительно высокой твердости и прочности приме-

няют главным образом для изготовления твердых сплавов. Многие бескислородные тугоплавкие соединения благодаря их высокой температуре плавления используют как огнеупорный материал или компонент в металлокерамических композициях — так называемых керметах. В последнее время эти соединения находят применение в качестве конструкционных материалов для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, например, в газовых турбинах, в реактивной и ракетной технике и др.

По химическому составу тугоплавкие бескислородные соединения, используемые в производстве некоторых видов керамики, подразделяют на карбиды MeC, нитриды MeN, бориды MeB_n, силициды $MeSi_n$.

По кристаллической структуре перечисленные соединения разделяют на два основных класса. К первому классу, включающему большинство карбидов и нитридов, относятся вещества, имеющие металлоподобные свойства — так называемые «фазы внедрения». В этих веществах атомы металла образуют одну из типичных металлических решеток — кубическую (гранецентрированную или объемно-центрированную) или гексагональную, а атомы неметалла находятся в пустотах между металлическими атомами. Вещества со структурой этого класса обладают металлоподобными свойствами. Второй класс структур, к которому относятся все бориды переходных металлов, некоторые карбиды (SiC) и нитриды, представляет собой сложные и очень разнообразные структуры, главным образом слоистые и цепочечные.

По эмпирическому правилу Хэгга[1], тип структуры того или иного соединения зависит от отношения радиусов атомов металла $r_{мет}$ и неметалла r_x. Если это отношение $\frac{r_{мет}}{r_x} > 1{,}7$ (или $\frac{r_x}{r_{мет}} < 0{,}59$), то образуется структура первого из упомянутых классов, т. е. «фаза внедрения», если меньше 1,7, то соединение имеет сложную кристаллическую решетку.

Для изготовления некоторых специальных видов керамики ряд веществ этого типа представляет большой интерес, так как они обладают высоким электросопротивлением (BN) или полупроводниковыми свойствами

[1] Правило Хэгга дает удовлетворительное совпадение с практическими данными.

Таблица 47. **Температура плавления основных бескислородных соединений**

Металл	Температура плавления соединений, °С			
	C(MeC) карбиды	(MeN) нитриды	B(MeB) бориды	(MeSi) силициды
Кремний (условно)	2700 (разложение)	—	—	—
Титан	3140	2950	2980	1540
Цирконий	3530	2980	3040	1700
Тантал	3880	3090	3100	2200
Ванадий	2830	2050	2100	—
Вольфрам	2600 (разложение)	—	2300	2165

(SiC). Электронное строение атомов, тип химической связи и структура тугоплавкого вещества во многом определяют его свойства, технологическое поведение, характер спекания и взаимодействия с другими веществами. Особенно это важно при изготовлении керметов, для которых характерно сочетание и взаимодействие металлической и неметаллической фаз. Температура плавления основных тугоплавких бескислородных соединений, применяемых в керамике, дана в табл. 47.

Наибольшая температура плавления, как видно из табл. 47, у карбидов и нитридов. Внутри каждой группы соединений, например карбидов, температура плавления возрастает с увеличением атомного номера элемента определенной группы периодической системы элементов.

Карбиды

Карбиды — это соединение углерода с металлами (MeC). Они отличаются высокой температурой плавления или разложения. Из всех неметаллических бескислородных соединений наиболее высокая температура плавления у карбида гафния (HfC) и карбида тантала (TaC) (3887 и 3877°С соответственно). Карбиды, как правило, стойки к окислению до умеренно высоких температур, обладают высокой твердостью (до 9,5 по Моосу), а некоторые, кроме того, и высокой химической стойкостью. Строение карбидов различно. Большинство

8 Зак. 350

Таблица 42. **Химический состав карбида кремния**

Карборунд	SiC	Si	C	Al	Fe	CaO	MgO	SiO_2	Сумма
Зеленый	98,02	0,95	0,06	0,31	0,22	сл.	сл.	0,55	100,11
Черный	97,42	0,71	0,49	0,15	0,11	0,17	0,09	0,82	99,86

из них — типичные «фазы внедрения» с кубической решеткой и металлоподобными свойствами, как, например, TiC, ZrC, TaC, NвC и др.

Карбид кремния существует в двух основных модификациях α- и β-SiC·α-SiC — это высокотемпературная модификация с многослойной цепочечной структурой гексагональной формы. Число тетраэдров из атомов кремния и углерода по оси *c* переменно, в связи с чем насчитывается до 30 разновидностей этой модификации, отличающихся длиной цепочки по оси *c*. β-SiC имеет кубическую структуру и при температуре выше 2100°C переходит в α-форму. При температуре выше 2700°C карбид кремния возгоняется.

В керамическом производстве широко применяют карбид кремния SiC со сложной слоистой структурой. Карбид кремния технической чистоты изготовляют путем восстановления кремнезема (кварцевого песка) углеродом (коксом) в печах сопротивления. Промышленность выпускает два вида карбида кремния, различающихся химическим составом и свойствами, которые влияют на цвет, — зеленый и черный (табл. 48). Зеленому SiC придает окраску избыток элементарного кремния, а черному — избыток углерода. Карбид кремния, иначе именуемый карборундом, поставляется промышленностью в виде порошков различной зернистости (ГОСТ 3647—80). Карборунд устойчив против воздействия всех кислот, за исключением фосфорной и смеси азотной и плавиковой. Изделия из карбида кремния отличаются высокой термической стойкостью, благодаря большой теплопроводности — сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения, а также достаточной прочностью и химической стойкостью. Изделия имеют следующие свойства.

Плотность истинная, г/см³	3,21
Плотность кажущаяся, г/см³	2,7—3,15
Твердость по шкале Мооса	9,2—9,5

Микротвердость, МПа	300—400
Предел прочности, МПа:	
при сжатии перпендикулярно оси	2250
при изгибе	155
Теплопроводность при 200—1400°C, Вт/(м·К)	16—20
Коэффициент линейного расширения при 20—1000°C,	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$

Для производства некоторых видов керамики особое значение имеют их электрофизические свойства, в частности небольшое изменение удельного объемного сопротивления в области температур 1000—1500°C. Благодаря этому свойству представилась возможность применять карбид кремния как материал для производства электронагревательных сопротивлений. Электронагревательные сопротивления из карбида представляют собой так называемые термисторы, т. е. материалы, меняющие свое электрическое сопротивление под влиянием нагрева или охлаждения. Температурная зависимость различных видов карбида кремния и различных типов нагревателей из них представлена на рис. 60. Черный карбид кремния имеет высокое удельное объемное сопротивление при комнатной температуре и отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Зеленый благодаря наличию в нем элементарного кремния имеет низкое начальное сопротивление и слабоотрицательный температурный коэффициент, переходящий в положительный при 500—800°C. Для производства нагревателей используют обе разновидности. Карбидокремниевые нагреватели широко применяют в керамической промышленности для обжига изделий при температуре до 1450°C в окислительной среде. Отечественная промышленность выпускает карбидокремниевые нагреватели в соответствии с ГОСТ 16139—76.

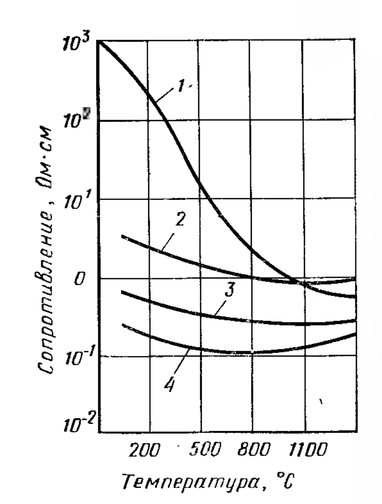


Рис. 60. Температурная зависимость сопротивления различных видов карбида кремния и нагревателей

1 — карбид кремния черный; *2* — карбидокремниевые нагреватели с выводными концами; *3* — карбидокремниевые нагреватели манжетной конструкции («Силит»); *4* — карбид кремния зеленый

Карбидокремниевые нагревательные элементы (КЭН) обычно представляют собой стержень (тип КЭН-Б) или трубку (тип КЭН-А), имеющую среднюю рабочую часть с относительно высоким электрическим сопротивлением («горячая зона») и выводные («холодные») концы с более низким сопротивлением, которые не нагреваются в процессе эксплуатации печи. Такие выводные концы необходимы для надежного контакта с питающей электросетью. Кроме таких нагревателей в настоящее время в стране и за рубежом выпускают и другие разновидности нагревателей, а именно цельные одинакового диаметра по всей длине с концами, пропитанными металлом (КЭН-БС), пустотелые с выводными концами, заполненными электропроводным составом (КЭН-ВД), трубчатые, у которых средняя часть имеет форму ленточной спирали.

Технология изготовления различных видов нагревателей отличается по составу масс и методам формовки и обжига. Однако во всех случаях она преследует цель получить из зернистого карбида кремния и других вводимых добавок малопористый (15—20%) и прочный нагреватель с заданными размерами, определенным удельным сопротивлением.

В ходе эксплуатации происходит «старение» нагревателей, т. е. увеличение их сопротивления за счет окисления карбида кремния и накопления кремнезема как в теле, так и на поверхности нагревателя. Окисление карбида кремния ограничивает температуру их нагрева до 1450°С (без перегрева) и срок их эксплуатации.

Кроме использования для производства нагревательных элементов и нелинейных сопротивлений его используют как конструкционный материал. Известно применение малопористого SiC с относительной плотностью 0,91—0,98 в ракетной технике.

Нитриды

Нитриды — это обширный класс соединений металлов или неметаллов с азотом, имеющих общую формулу M_nN_m. Нитриды в большинстве представляют собой «фазы внедрения» с ярко выраженными металлическими свойствами. Они обладают металлическим блеском, электропроводностью и большой твердостью. Как правило, нитриды такого строения не стойки к воде, кислотам и щелочам, и поэтому их применение ограничено.

Среди нитридов есть несколько соединений азота с элементами II и IV групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, которые имеют сложистую цепочечную структуру и являются диэлектриками. Такие нитриды имеют ковалентные связи в структуре их кристаллической решетки (поэтому их иногда называют ковалентными нитридами). Их температура плавления или разложения весьма высокая.

Для изготовления керамических изделий технического назначения представляют интерес три соединения: нитрид бора BN, нитрид алюминия AlN и нитрид кремния Si_3N_4. Нитриды — искусственные материалы. В последнее время эти вещества находят все большее применение. Есть несколько способов получения нитридов. Один из наиболее простых способов — прямой синтез из элементов. Тонкодисперсный порошок металла нагревают до 1800—1900°С в среде азота, т. е. происходит прямое азотирование, в результате чего и образуется нитрид. Существуют и другие способы, включая осаждение из газовой фазы.

Нитрид бора BN — это единственное соединение бора с азотом. Известны три модификации нитрида бора: α-BN (гексагональный), β-BN (кубический) и γ-BN (гексагональный плотноупакованный). Наибольшее значение для изготовления керамики имеет α-BN. Это белый порошок чешуйчатого строения, как правило, мелкокристаллический. Кристаллическая структура аналогична слоистой структуре графита. Она состоит из графитоподобных сеток, расположенных в отличие от графита точно друг под другом с чередованием атомов азота и бора по оси *c*. Сходство структуры и некоторых свойств графита и нитрида бора дало основание называть его «белым графитом» или «белой сажей».

Получают α-BN восстановлением борсодержащих соединений углеродом в присутствии азота по реакции $B_2O_3+3C+N_2=2BN+3CO$. Шихта, содержащая 85% H_3BO_5 и 15% C по массе, азотируется при 1700°С в графитовой печи. Выход готового продукта — 98—99% в виде тонкодисперсного порошка с зерном 1—3 мкм. α-BN можно получить азотированием оксида бора в среде аммиака. В некоторых случаях в качестве борсодержащего соединения используют буру, а в качестве азотирующего агента — мочевину, амид или хлористый аммоний. Разработан метод синтеза α-BN в газовой фазе по реакции между треххлористым бором и аммиаком, характе-

ризующийся высокой чистотой готового продукта. Следует иметь в виду, что α-BN, полученный различными методами синтеза, может отличаться по степени дисперсности и дефектности структуры. Основной дефект кристаллической решетки α-BN — беспорядочное смещение слоев относительно оси *c*. Нитрид бора с такой дефектной разупорядоченной структурой принято называть турбостратным BN. Турбостратный нитрид бора — промежуточная между кристаллическим и аморфным форма вещества, обладающая повышенной активностью к спеканию. Промежуточные структуры BN от турбостратного до графитного принято относить к мезографитной форме.

α-BN плавится при 3000°С (под давлением азота). Плотность, г/см³: рентгеновская 2,29, пикнометрическая 2,2—2,35. Теплота образования $254{,}3 \cdot 10^3$ Дж/моль. Энтропия 87 Дж/(моль·К), удельная теплоемкость 20 Дж/(моль·К). Ширина запрещенной зоны 3,6—4,9 эв, удельное объемное сопротивление 10^{12} Ом·см. Микротвердость α-BN весьма низкая (по шкале Мооса-2). В химическом отношении нитрид бора очень устойчив в нейтральной и восстановительных средах. Он не смачивается многими расплавленными металлами, расплавом стекла и некоторых солей. Нитрид бора обладает высокой теплопроводностью, благодаря чему изделия из него весьма термостойки.

Изделия из гексагонального нитрида бора получают различными способами: обычным спеканием, горячим прессованием, реакционным спеканием. При обычном спекании в инертной среде изделия с высокой плотностью получить не удается даже при весьма высоких температурах обжига (до 2500°С) ввиду малого коэффициента диффузии одного из компонентов BN. Полученная обычным спеканием керамика из BN имеет относительную плотность 65—70%, высокую кажущуюся пористость, доходящую до 40%, и обладает поэтому низкой прочностью 30 МПа (изгиб).

Реакционное спекание — один из вариантов изготовления изделий, при котором отпрессованные образцы из шихты, содержащей бор и карбид бора, азотируются при высокой температуре. Изделия с плотностью до 95% получают горячим прессованием порошков α-BN в графитовых формах при давлении 30—50 МПа и 1800—1900°С (рис. 61). Изделия, полученные горячим прессованием, обычно содержат несколько процентов примеси B_2O_3 в зависимости от условий получения исходного

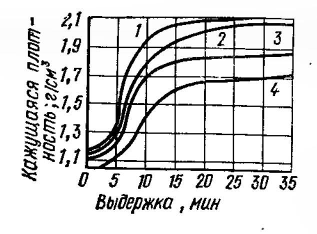


Рис. 61. Зависимость плотности BN от продолжительности горячего прессования при 1800 °С и различных давлениях, МПа

1 — 50; *2* — 40; *3* — 30; *4* — 20

порошка BN и условий горячего прессования. Примеси в горячепрессованном BN снижают его рабочие свойства. Применение активных к спеканию порошков BN способствуют повышению прочности и плотности изделия. Активные тонкодисперсные порошки чистого BN могут быть получены при термохимической очистке предварительно синтезированного BN в аммиаке при 1300°С. Содержание B_2O_3 в таком порошке после очистки не превышает 1%. Горячепрессованные изделия из α-B проявляют анизотропию свойств относительно направления прессования. Абсолютные значения некоторых свойств могут различаться в несколько раз (табл. 49).

Пиронитрид бора — материал из нитрида бора гексагональной формы. Получается он в результате газообразной реакции между бором, выделяющимся при разложении его летучих соединений, и азотом. Образующийся α-BN осаждается на графитовую подложку, нагретую до 1800—2000°С. Пиронитрид бора имеет высокую плотность, приближающуюся к теоретической, и содержит минимум примесей. Способом газообразного осаждения получают пластинки толщиной до 5 мм. Пиронитрид анизотропен еще в большей степени, чем горячепрессованный BN, и это связано с направлением осаждения. Разработаны способы получения изотропного пиронитрида бора. Относительная плотность пиронитрида достигает 100%, т. е. практически он не содержит пор. Прочность на изгиб 200 МПа. Средние значения свойств керамики из нитрида бора, изготовленного различным методом, см. в табл. 49.

Изделия из гексагонального нитрида бора благодаря их высоким электроизоляционным свойствам в сочетании с хорошей химической и термической стойкостью применяются для нужд атомной энергетики, электротехники, производства полупроводников, диэлектриков и др. β-B имеет кубическую структуру, аналогич-

Таблица 49. **Свойства керамики из нитрида бора (средние значения по литературным данным)**

Свойство	Температура, °C	Метод получения		
		обычным спеканием	горячим прессованием	газофазным осаждением
Содержание основного компонента, %	—	99,5-99,7	95—99	99,9
Относительная плотность, %	—	65—75	93—95	99,9—100
Предел прочности при изгибе, МПа	20	35—45	75—80	150—250
Коэффициент линейного расширения, $10^{-6}\cdot°C^{-1}$ при:				
‖ прессовании	25—1800	—0,4	0,6(4,2)	1,6(2)
⊥ прессовании	25—1800	+0,4	6,0(2,9)	42(35)
Удельное объемное сопротивление (в аргоне), Ом·см	20	$1\cdot10^{12}$	$6\cdot10^{12}$	—
	1000	$2\cdot10^{5}$	$2,7\cdot10^{5}$	—
	1500	$2\cdot10^{2}$	$5\cdot10^{3}$	—
	2000	1	7	—
Теплопроводность, Вт/(м·°C)	20	2,8	20—30*	200*
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц	20—25	2,8—3,3	4,3	4
tg δ 10^4 при частоте 10^6 Гц	25	2—4	3—5	0,1—1

* В направлении, перпендикулярном направлению прессования и осаждения.

ную структуре алмаза. Кристаллизуется в структуре цинковой обманки ZnS. Плотность 3,45 г/см³, твердость 10 (по твердости приближается к алмазу). Является хорошим диэлектриком. Устойчив к окислению до 1900—2000°C, в то время как алмаз при температуре около 800°C начинает окисляться и теряет свои прочностные свойства и твердость. Кубический нитрид бора получают из гексагонального нитрида бора с добавками при высоком давлении (5—10 ГПа) и 1600—2000°C. Кубический нитрид бора благодаря высокой твердости широко применяют как абразивный материал под названием «боразон» и «эльбор». γ-BN, по различным данным, имеет тетрагональную либо ромбоэдрическую структуру, подобную структуре β-графита. Практического значения для технологии керамики в настоящее время не имеет.

Нитрид алюминия AlN — единственное соединение азота с алюминием. Кристаллизуется в гексагональной решетке типа вюртцита с параметрами: a=0,31—0,313 мм, c=0,493—0,498 мм. В зависимости от степени

чистоты исходных препаратов эти значения могут несколько меняться. AlN не имеет модификаций, и это упрощает технологию изготовления изделий. Плотность (рентгеновская) 3,27 г/см³. Теплота образования 320 Дж/моль, температура плавления (под давлением азота) 2400°C. При 1900—2000°C AlN разлагается. Нитрид алюминия обладает высокой твердостью (по шкале Мооса—9). Является изолятором. Ширина запрещенной зоны 3,8—5 эв. Химическая стойкость нитрида алюминия высокая.

Способы получения нитрида алюминия весьма разнообразны. Наиболее простой метод заключается в прямом азотировании порошка алюминия азотом при умеренных температурах (800—1200°C). Другой способ основан на восстановлении тонкодисперсного оксида алюминия и одновременно азотировании. Нитрид алюминия можно получить методом термического разложения из газовой среды.

Изделия из нитрида алюминия получают в основном тремя методами: а) спеканием отпрессованных заготовок при давлении 30 МПа в среде азота при температуре до 2000°C; б) реакционным спеканием сформированных изделий из смеси AlN и порошка алюминия в азоте или аммиаке, однако этот метод не позволяет изготовлять плотные изделия; в) горячим прессованием порошка AlN, подготовленного тем или иным способом. Этим методом можно получать керамику с относительной плотностью 99,5% при 1700°C, давлении прессовании 20 МПа и времени выдержки 15—20 мин. В табл. 50 приведены значения свойств керамики из AlN, полученной разными методами.

Высокоплотная керамика из нитрида алюминия может устойчиво применяться в инертной среде — до 1800°C, в вакууме — до 1600°C, на воздухе — до 1300—1400°C. Высокая теплопроводность, которая является отличительной особенностью этого вещества при его модифицировании, и термостойкость делают эту керамику перспективной для применения в условиях с резким изменением температуры.

Нитрид кремния Si_3N_4 — единственное соединение этих элементов. Существуют две модификации Si_3N_4 — α и β. Обе кристаллизуются в гексагональной системе, построены из тетраэдров, которые отличны по методу получения и близки по своим свойствам. Для изготовления керамики имеет значение только α-Si_3N_4. Плотность (рентгеновская) 3,184 г/см³, твердость по шкале Роквел-

Таблица 50. **Основные свойства керамики из нитрида алюминия**

Свойства	Методы изготовления	
	обычным спеканием	горячим прессованием
Относительная плотность, %	97—98	96
Кажущаяся плотность, г/см³	3,2—3,24	3,2
Предел прочности при изгибе, МПа, и температуре, °С:		
20	20—25	270
1000	—	190
1400	—	127
Коэффициент линейного расширения, $10^6 \cdot °C^{-1}$	4,8—4,9	5,64
Удельное объемное сопротивление ρ_V, Ом·см, при температуре, °С:		
20	10^{13}	10^{11}
1000	$5,8 \cdot 10^5$	10
1500	$1,3 \cdot 10^3$	—
Диэлектрическая проницаемость ($f = 10^6$ Гц) при 25°С	8,5	8,5
Теплопроводность, Вт/(м·К), при 25°С	1—3	66

ла — 99. Температура разложения 1900°С, теплота образования 750 Дж/моль. Коэффициент линейного расширения 2,75 в интервале 20—1000°С. Нитрид кремния — хороший диэлектрик. Удельное сопротивление при 20°С — 10^{13-14} Ом · см. Нитрид кремния отличается исключительно высокой химической устойчивостью. Он устойчив по отношению к кислотам, парам воды, большинству расплавленных металлов (Al, Pb, Zn, Sn и др.), а также к окислению в среде кислорода при умеренных температурах. В этом смысле нитрид кремния — уникальный материал, и интерес к нему в последнее время возрастает.

Получают Si_3N_4 теми же методами, что и нитриды бора и алюминия, т. е. прямым азотированием. Кроме того, Si_3N_4 можно получать восстановлением оксида кремния углем в среде азота с некоторыми добавками в интервале 1250—1300°С. При азотировании металлического кремния его размеры практически не меняются, несмотря на то что удельный объем образовавшегося Si_3N_4 больше удельного объема кремния. В этом процессе происходит реакционное спекание и образование Si_3N_4. Вследствие заполнения образовавшимся Si_3N_4 пор

пористость изделия резко снижается и изделие достигает относительной плотности, приближающейся к теоретической. Изделия также изготовляют путем обжига при температуре около 1600°С спрессованных или отлитых заготовок непосредственно из порошков нитрида кремния. Плотные изделия получают горячим прессованием с некоторыми добавками. В последнее время путем газофазного осаждения получен так называемый пиронитрид кремния с плотностью 3,2—3,21 г/см³. Нитрид кремния используют как отличный антикоррозионный материал с высокой термической стойкостью, удовлетворительными механическими и теплофизическими свойствами.

Бориды

Бориды представляют собой соединения бора с металлами, имеющие общую формулу Me_xB_y. Как правило, они образуют сложные цепочечные слоистые и каркасные структуры. Бориды имеют весьма высокую температуру плавления или разложения: TiB_2 — 2980°С; ZrB_2 — 3040; TaB_2 — 3000; HfB_2 — 3250°С. Обладают высокой твердостью и хорошей термической стойкостью. Некоторые бориды сохраняют высокую прочность при высоких температурах. Большинство боридов устойчиво против действия минеральных кислот, но разлагается в расплавленных щелочах. Однако бориды очень чувствительны к окислению даже при умеренных температурах (800—1200°С). Положительные свойства боридов делают их перспективными для изготовления композиционных материалов.

Силициды

Силициды — это соединения кремния с металлами в основном IV — VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Они образуют главным образом сложные цепочечные слоистые и каркасные структуры и не образуют металлоподобных фаз внедрения, так как крупный атом кремния (0,117 нм) не может вместиться в простую по строению кубическую решетку металла. Силициды имеют умеренную температуру плавления или разложения, °С: Ti_5Si_3 — 2120; ZrSi — 2045; $TaSi_2$ — 2400; HfSi — 2100; $MoSi_2$ — 2030. Они обладают большой теплопроводностью и благодаря это-

5

му хорошей термостойкостью. Как правило, они стойки к окислению до 1500—1700°С и к минеральным кислотам. Изделия из силицидов можно получить прессованием и последующим спеканием, горячим литьем, а также литьем пластифицированных шликеров. Из большого числа силицидов наиболее применим дисилицид молибдена $MoSi_2$.

Дисилицид молибдена. В системе Mo—Si имеется несколько тугоплавких соединений, но практическое использование получило только устойчивое соединение $MoSi_2$ с температурой плавления 2030°С. $MoSi_2$ имеет слоистую структуру, состоящую из двух слоев атомов кремния и одного слоя атома молибдена. Нерастворим в минеральных кислотах, даже в плавиковой кислоте и царской водке, но растворим в смеси HF и HNO_3 с выделением паров азота. Водные растворы щелочей на него не действуют, но расплавы щелочей разлагают его. Изделия из $MoSi_2$ при нормальных и высоких температурах имеют высокую прочность, например при 1000°С — около 500 МПа, при 1200°С — около 400 МПа. Теплопроводность плотноспеченного $MoSi_2$ — 35—40 Вт/(м·К). Коэффициент линейного расширения при 200—1500°С — $9{,}2\cdot10^{-6}$. Благодаря сравнительно низкому удельному объемному сопротивлению и слабоположительному коэффициенту электрического сопротивления $MoSi_2$ нашел широкое применение. Исследования показали, что дисилицид молибдена обладает электронной проводимостью дырочного типа. Тугоплавкость, невысокое сопротивление, стойкость к окислению до 1700°С — все это позволяет использовать дисилицид молибдена в качестве нагревательных элементов сопротивления. Он также используется как перспективный материал для электродов МГД-генераторов.

В процессе нагрева на поверхности нагревателя из $MoSi_2$ образуется пленка из SiO_2, которая предотвращает дальнейшее окисление по всему объему нагревателя. Выше 1700°С эта пленка может расплавиться, что ограничивает и температурный предел эксплуатации. Нагреватели из $MoSi_2$ производятся промышленностью серийно.

Система Si—Al—O—N

В начале 70-х годов появился новый класс керамических материалов сиалон (назван по первым буквам

участвующих элементов). В четверной системе Si — Al — O — N можно выделить псевдочетверную систему $Si_3N_4Al — Al_2O_3 — SiO_2$. В этой системе внимание исследователей привлекла фаза β (β-сиалон), представляющая собой твердый раствор на основе β-нитрида кремния. Твердый раствор образуется в результате внедрения ионов Al^{3+} и O^{-2} в кристаллическую решетку $\beta{=}{=}Si_3N_4$. Как правило, β-сиалон получают горячим прессованием тонкодисперсной смеси $Si_3N_4+Al+Al_2O_3$ при 1600—1900°С и давлении 100—300 МПа. Такой материал содержит до 95% β-сиалона и имеет нулевую пористость. Как показали экспериментальные работы в стране и за рубежом, β-сиалон можно получить также спеканием при температурах до 1800°С в атмосфере азота прессовок из тонкодисперсной смеси порошков Si_3N_4+AlN+ $+SiO_2$ либо $AlN+SiO_2$. Возможен также низкотемпературный синтез из смеси $Si+AlN+SiO_2$ при 1400—1500°С. Однако одновременный синтез и спекание не получили еще удовлетворительного технологического решения. В настоящее время β-сиалоны характеризуются следующими значениями свойств: плотность 3—3,1 г/см³, твердость по Виккерсу 13—15 ГПа, прочность при изгибе 400—450 МПа, модуль Юнга 200—280 ГПа, коэффициент линейного расширения в интервале 20—1200°С — $(2{,}4—3{,}2)10^{-6}\cdot°C^{-1}$. β-сиалон стоек против окисления.

Керамика класса сиалон — перспективный конструкционный материал, со следующими положительными свойствами: высокотемпературной прочностью, стойкостью к окислению, низким коэффициентом линейного расширения, хорошей термостойкостью, стойкостью к истиранию и умеренной теплопроводностью.

§ 7. Керамические композиционные материалы и керметы

В настоящее время для современной техники (авиационной, ракетной, космической) создаются композиционные материалы с целью улучшения их свойств, главным образом упругомеханических, теплофизических, а в некоторых случаях и других. Современные композиционные материалы — это обширный класс искусственных материалов, сочетающих в себе различные компоненты — металлы, керамику, стекло, цемент, пластические массы, полимеры, некоторые оксиды, углерод и др.

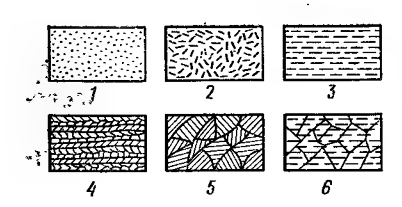


Рис. 62. Типичные структуры композиционных материалов (КМ)

1 — дисперсный; *2* — армированный волокнами, хаотически расположенными; *3* — армированный волокнами, ориентированными в одном направлении; *4* — слоистый; *5* — гранулослоистый; *6* — гранулослоистый, армированный волокнами

Так как составы, свойства и технология композиционных материалов разнообразны, то предложить исчерпывающее определение композиционных материалов затруднительно. В общем виде к композиционным материалам относятся такие, которые образованы объемным сочетанием химически разнородных компонентов с границей раздела между ними и некоторые свойства которых, как правило, превосходят свойства изделий из составляющих компонентов. Однако и это определение не является исчерпывающим. Керамический композиционный материал должен обязательно содержать керамическую фазу. Именно такие материалы и будут здесь рассмотрены. Керамические композиционные материалы целесообразно классифицировать по структурным признакам на дисперсные, армированные волокнами или нитевидными кристаллами, слоистые.

Каждая из этих групп может быть детализирована на более узкие виды, имеющие какие-либо особенности (рис. 62). Некоторые авторы предлагают более детальную и дифференцированную классификацию. Мы будем придерживаться приведенной выше классификации как более распространенной и общей. Поскольку композиционный материал состоит, как минимум, из двух компонентов, то свойства этого композита будут в большей степени зависеть от объемно-пространственного распределения этих компонентов (за исключением слоистых композиционных материалов). Если один из компонентов существенно превосходит по объему другой и является непрерывным, то такой компонент называют матричным, а компонент, расположение которого прерывистое, принято называть упрочняющим. Профилирующее свойство обычно определяется по матричному компоненту. Однако композиционные материалы могут быть и более сложного состава — полиматричными и полиармированными. Полиармированные имеют чередующиеся две или

более матрицы различного химического состава. Полиармированные содержат два или более различных по составу армирующих компонентов.

Дисперсные композиционные материалы следует разделить на дисперсно-упрочненные, в матрицу которых введены ультрадисперсные частицы другой фазы (до 1 мкм), и материалы, в которых матричный и упрочняющий компоненты по своей дисперсности практически равновелики и более грубодисперсны (до 1 мм).

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы содержат матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные частицы, не взаимодействующие активно с матрицей. Так как в таких материалах основную силовую нагрузку несет матрица, то тонкодисперсные частицы, равномерно распределенные в ней, препятствуют движению дислокаций до температуры начала плавления и тем самым способствуют повышению всех прочностных и деформационных свойств. При нормальных и высоких температурах прочностные характеристики дисперсно-упрочненных материалов линейно зависят от формы и размеров зерен и могут быть с известным приближением рассчитаны по эмпирическим формулам. Они также зависят от температуры и скорости деформации. В дисперсно-упрочненных композиционных материалах взаимодействие компонентов должно быть минимальным. К этому классу композиционных материалов можно также отнести материалы, в которых матричная и упрочняющая фаза состоят из более крупных частиц.

К дисперсно-упрочненным материалам относится большинство металлокерамических композиций, так называемых керметов. Свое название керметы получили от слов «керамика» и «металл», что в известной степени отражает их происхождение и уровень свойств.

В качестве керамических материалов для изготовления керметов применяют некоторые огнеупорные и высокоогнеупорные оксиды, карбиды, нитриды, бориды и силициды. Иногда к керметам относят композиции, состоящие из металлоподобных соединений.

Стремление получить материал, в котором сочетались бы основные свойства металлов — большая механическая прочность, ударная вязкость, теплопроводность, термическая стойкость и свойства керамики — большая огнеупорность и сопротивление окислению (окалиностойкость), привело к разработке целого ряда керметов.

Однако кермет не всегда повторяет свойства составляющих его металлов и керамики. Нередко в результате взаимодействия между введенными в кермет компонентами образуется материал с новыми свойствами (не повторяющими свойств его составляющих).

Конструирование реактивных двигателей для самолетов и ракет потребовало создания новых керметов и изучения их свойств. Одновременно выяснилась возможность применения некоторых керметов в атомной энергетике в качестве тепловыделяющих элементов и других деталей.

Существуют различные виды керметов. По результатам взаимодействия керамической фазы с металлом можно выделить две основные группы керметов. Первая группа — это керметы с применением металлоподобных тугоплавких соединений на металлической связке. К этой группе относятся керметы на основе большинства карбидов, боридов, нитридов, силицидов, а также керметы, содержащие карбид титана; по своим свойствам они не уступают лучшим видам твердых сплавов металлов. Для этой группы характерна плотная и прочная связь между металлом и металлоподобной фазой благодаря ее хорошему смачиванию металлом. Спекание таких керметов основано на обжиге при температуре, несколько превышающей температуру плавления металла связки. Образующаяся при этом жидкая подвижная металлическая фаза полностью смачивает поверхность металлоподобного соединения, проникая в мельчайшие трещины и неровности поверхности зерен кермета и обеспечивая тем самым его высокие прочностные свойства.

Вторая группа объединяет керметы на основе оксидов. Оксиды плохо смачиваются расплавленными металлами, и в результате достигнуть прочной связи между металлом и оксидом, как правило, не удается. Объясняется это тем, что на поверхности оксидов имеются отрицательно заряженные ионы кислорода, которые отталкивают электроны металла и тем самым препятствуют хорошему сцеплению между ними. Поэтому при спекании керметов состава «оксид — металл» при температуре, превосходящей температуру плавления металла-связки, металл вытекает. Во избежание такого явления керметы оксидного типа обжигают при температуре ниже плавления металла, когда последний находится в вязкотекучем, но еще в твердом состоянии.

Кермет на основе оксида будет прочным и плотным тогда, когда металл и оксид образуют промежуточный слой, связывающий обе фазы. Таким идеальным случаем будет кермет, в котором образуется твердый раствор основного введенного оксида с оксидом металла-связки, например кермет состава «корунд — ниобий».

Свойства керметов в известной степени определяют следующие физико-химические процессы, происходящие при спекании:

смачивание керамической фазы металлом;
химическое взаимодействие фаз;
взаимную растворимость фаз.

Кроме этого, важно, чтобы было подобие структур и типов внутрикристаллических связей обеих фаз.

Для изготовления керметов используют лишь небольшое число металлов. Пригодность применения того или иного металла в керметах определяют по следующим его свойствам: температуре плавления, окисляемости, типу структуры, температуре заметного испарения, температурному коэффициенту линейного расширения. Температура плавления металла — показатель возможного температурного предела применения кермета. С этой точки зрения такие элементы, как Si, Ti, Co, Ni, не позволяют создать высокотемпературный кермет, так как температура их плавления сравнительно невелика (1440—1725°С).

Сильная окисляемость ограничивает возможность использования в окислительных средах жаропрочных керметов на связке из наиболее тугоплавких металлов W, Mo, Ta, Nb.

Такие легко окисляемые металлы могут работать только в вакууме или среде, исключающей окисление. Широко применяют в качестве связки в керметах хром, так как, несмотря на большую испаряемость, он имеет сравнительно высокую температуру плавления (1860°С) и удовлетворительно сопротивляется окислению даже при высоких температурах.

Совпадение типа структур металла и керамической фазы способствует образованию и спеканию кермета. Большинство металлов имеет кубическую структуру, совпадающую со структурой многих карбидов, нитридов и боридов, а также некоторых оксидов. Температура начала интенсивного испарения металла определяет температуру возможного применения. Совпадение или близость коэффициентов линейного

расширения металлической и неметаллической фаз улучшает термостойкость кермета. Металла, который бы обладал одновременно высокой температурой плавления и малой окисляемостью, не существует, поэтому создание керметов на металлической связке ограничено как в отношении температуры, так и среды их применеиия.

Наиболее близки по свойствам и технологии производства к чисто керамическим материалам керметы на основе высокоогнеупорных оксидов с металлической связкой — оксидные керметы. Важнейшее условие образования их прочной и плотной структуры — образование промежуточного соединения (слоя), связывающего обе фазы. Между керамической фазой и металлом не должно происходить активных физико-химических процессов, которые могут существенно ухудшить свойства кермета. Однако на границе фаз протекают некоторые, в основном поверхностные, химические реакции, иногда способствующие образованию прочной связи в кермете:

1) реакции окисления металла-связки за счет кислорода оксидного компонента по типу реакции

$$Me'O + Me'' \rightarrow Me''O + Me',$$

например

$$TiO_2 + Zr \rightarrow ZrO_2 + Ti;$$

2) реакции образования нового вещества с участием кислорода воздуха по типу реакции

$$Me'O + Me'' + O_2 \rightarrow Me'O \cdot Me''O_2,$$

например

$$2\,MgO + Si + O_2 \rightarrow 2\,MgO \cdot SiO_2.$$

На поверхности раздела фаз в результате такой реакции может образоваться новое вещество, иногда значительно более легкоплавкое, чем исходные компоненты;

3) образование твердых растворов оксида металла-связки и оксида, представляющего керамическую основу кермета, например Cr_2O_3 в Al_2O_3.

В некоторых случаях образование промежуточных соединений на границе раздела фаз основных компонентов кермета может способствовать его уплотнению и упрочнению. Температура плавления металла, применяемого в качестве связки, не должна существенно отличаться от температуры спекания керамического компонента.

На свойства кермета решающим образом влияют

его состав и структура. Составы кермета весьма разнообразны. Применяя одни и те же компоненты, например корунд и металлический хром, но в разном соотношении, можно получить материалы с различными свойствами и структурой. Если в состав кермета вводят преобладающее по объему количество металла, то структуру и свойства кермета будет в основном определять металл. В структуре наблюдается непрерывная связь по металлу, и в кермете преобладают металлические свойства. Если же в кермете по объему преобладает керамическая фаза, то и свойства будут соответственно ближе к свойствам керамической фазы. Например, такие свойства, как удельное объемное сопротивление, ударная вязкость, термостойкость, резко изменяются в области тех составов, в которых металлическая связка не имеет сплошной цепочки контактов по отдельным зернам, а преобладающая по объему керамическая основа (более 55—60%) изолирует зерна металла друг от друга.

Изделия из керметов изготовляют всеми методами непластичной технологии. Однако ввиду отсутствия связности и пластичности у составляющих кермет порошков наиболее распространено прессование пластифицированных масс. Используют все варианты прессования: одноосное в металлических формах, гидростатическое, горячее. В некоторых случаях используют шликерное литье и пластичное формование, но так как металл и керамическая фаза существенно отличаются по плотности, то при литье добавляют вязкие органические жидкости, задерживающие расслаивание суспензии.

В качестве металлического компонента в керметах чаще всего применяют металлические порошки, полученные электролитическим способом. Такие порошки, как правило, тонкодисперсны (40—60 мк), их можно применять без дополнительного измельчения. Если же требуется более тонкое измельчение, то для этого используют шаровые мельницы, футерованные резиной. Порошки измельчают не в воде, а в органических растворителях твердосплавными шарами во избежание окисления и гидратации металла. Оксидные порошки измельчают мокрым помолом в шаровых мельницах с последующей очисткой. Смешивают порошки также мокрым способом.

При прессовании керметов используют различные пластифицирующие органические добавки. Давление

прессования зависит от состава кермета, типа и количества органической связки и достигает 200—300 МПа. Обжигать керметы необходимо в условиях, исключающих окисление: в вакууме в среде нейтрального газа (гелия, аргона) или в чистом водороде. Некоторые керметы обжигают в печах под давлением, что уменьшает разложение карбидов. Для обжига используют печи сопротивления с графитовыми, вольфрамовыми или молибденовыми нагревателями, работающие под вакуумом или в среде нейтрального газа. Такие печи обеспечивают температуру 2500—3000°С, вполне достаточную для обжига керметов самых тугоплавких составов. Режим обжига керметов строго не регламентируется, так как при обжиге не происходят процессы, связанные с резкими объемными изменениями, с разложением входящих компонентов. Длительность обжига зависит от температуры обжига, размеров изделия, теплотехнических возможностей печи и составляет обычно несколько часов. В некоторых случаях обожженное изделие подвергают механической обработке после его предварительного обжига при 800—1000°С. Усадка керметов составляет 15—20%.

Из оксидных керметов наиболее изучен и получил распространение кермет из оксида алюминия на связке из металлического хрома или некоторых его сплавов. Кермет, содержащий корунд и хром, обладает хорошими электрофизическими, тепловыми и механическими свойствами. Хорошая термостойкость и сопротивление тепловому удару определили его пригодность для изготовления деталей реактивных двигателей. В керметах «корунд — хром» содержание каждого компонента может изменяться от 30 до 70%. При этом, естественно, будут меняться свойства соответственно увеличению керамического или металлического компонента. Технология изготовления керметов, содержащих корунд и хром, не отличается от обычной схемы. Предпочтительный метод формования — прессование. Обжигают кермет в вакууме или защитном газе при 1650°С.

При обжиге кермета между отдельными зернами корунда и металлического хрома возникает прочная связь. Поверхность зерен хрома окисляется до оксида хрома Cr_2O_3, образующего твердый раствор с Al_2O_3. Таким образом, создается слой, плотно связанный с обеими фазами. Поэтому для получения кермета большой прочности необходимо частичное поверхностное

Таблица 51. **Прочность керметов**

Температура, °С	Предел прочности, МПа	
	при изгибе	при растяжении
20	500—600	250—400
1300	250—300	50—130

окисление хрома, которое достигается выдерживанием тонкомолотого порошка хрома на воздухе или введением паров воды в атмосферу водорода при обжиге кермета. Без окисления хрома и соответственно без образования твердого раствора Cr_2O_3 в Al_2O_3 кермет получается пористый и непрочный, так как между корундом и хромом не возникает промежуточной связи. Свойства керметов «корунд — хром» были улучшены применением сплава хрома с молибденом или вольфрамом.

Керметы типа «оксид алюминия — хром» устойчивы против окисления при температуре до 1200°С, а при кратковременном воздействии до 1500°С они обладают отличной термостойкостью, выдерживая без разрушения до 1000 циклов резкого охлаждения после нагрева до 1050°С. В табл. 51 приведены прочностные свойства керметов «корунд — хром».

Керметы можно изготовлять на основе BeO, ZrO_2, MgO, TiO_2, NiO и др. с использованием в качестве металлической связки Fe, Ni, Co, Cr, Mo, W и их сплавов.

Композиционные материалы, армированные волокнами или нитевидными кристаллами. Армированные волокнами композиционные материалы с гетерогенной структурой — принципиально новый класс материалов. Он носит общее наиболее распространенное название «волокнистые композиции». Разработке этих композиций предшествовало освоение методов производства волокон и нитевидных кристаллов из неорганических веществ, в частности из оксидов двойных тугопавких соединений, тугоплавких неметаллических соединений.

Волокнистыми композиционными материалами следует считать такие, в матрице которых содержатся равномерно распределенные поликристаллические волокна или нитевидные кристаллы. Следует различать композиции, армированные ориентированными поликристаллическими волокнами и нитевидными кристаллами и неориентированными, т. е. хаотично расположенными. Армирован-

ным ориентированными волокнами присущи анизотропия свойств. К этому классу материалов можно условно отнести также металлооксидные композиции, в которых образуется эвтектика с направленной волокнистой кристаллизацией.

Как правило, матрицей является металл, а армирующим компонентом — волокно. Однако возможно, когда матрицей будет керамическая фаза. Например, композиционной будет корундовая матрица, армированная волокнами нитрида алюминия или бора. Известно много вариантов таких композиций. Свойства волокнистых композиций зависят от природы компонентов, их соотношения, технологии производства. Большое значение имеют свойства волокон, которые различаются по кристаллическому строению (моно- и поликристаллические), размерам (непрерывные или прерывные — штапельные); волокна обычно оценивают по соотношению длины l к диаметру d. Известно, что волокна обладают исключительно высокой прочностью, приближающейся у ряда материалов к теоретической. В табл. 53 приведены некоторые свойства нитевидных кристаллических волокон.

В волокнистых композициях основную силовую нагрузку испытывает волокнистый армированный компонент, а матрица является лишь передатчиком напряжений. Матрица защищает волокно, поэтому важно, чтобы

Таблица 52. Свойства волокон и нитевидных кристаллов (по данным К. И. Портного и др.)

Материал	Температура плавления, °C	Плотность, кг/м³	Коэффициент линейного расширения $10^{-6} \cdot °C^{-1}$	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Удельная прочность, км	Удельная жесткость, км
Волокно:							
борное	2040	2630	6,3	250—350	3800—4200	95—133	14 445—15 969
углеродное	3000*	1700	1,0—1,8	200—300	2000—3000	117—176	11 764—17 410
SiC	2827*	3210	4,7	200	4600	62—124	14 330
Al_2O_3	2050	3960	8,0	210—260	5000	52—65	12 626
ZrO_2	2677	6270	6,7	240—270	4700	39—43	7496
Нитевидные кристаллы:							
Al_2O_3	2050	3990		2800	5000	710	12 600
AlN	2400	3300		1500	3800	455	11 500
SiC	2650	3210	5,9	3700	5800	1150	18 000
Si_3N_4	1900	3180	2,75	1500	4950	472	15 600

* Разлагается.

между матричной фазой и волокном был плотный контакт, который достигается в случае хорошей смачиваемости волокон образованием плотного промежуточного слоя. С этой целью иногда практикуется металлизация волокон. Такой слой может образоваться в случае химического взаимодействия между фазами матрицы и волокна. Именно такой промежуточный слой осуществляет передачу напряжения и его перераспределение в случае разрыва волокна или образования трещин. В этом, в частности, заключается отличие волокнистых композиций от дисперсно-упрочненных. Прочность волокон и нитевидных кристаллов зависит от состояния их поверхности, т. е. наличия на ней мельчайших трещин, которые являются причиной снижения прочностных свойств волокон. Если в волокнистых композициях отсутствует химическая связь или она ограничена частичным растворением компонентов (т. е. налицо чисто механическая связь), то прочностные свойства в таких композициях снижаются.

Объемное содержание волокон в композиционном волокнистом материале может быть до 75% и зависит от проектируемых свойств композиционного материала. При введении волокон или нитевидных кристаллов прочность композиционного материала увеличивается, причем это увеличение проявляется уже при малой объемной доле волокон. Прочность $\sigma_{км}$ волокнистых композиций может быть выражена эмпирическими уравнениями, которые многократно предлагались различными исследователями. Одно из них

$$\sigma = \sigma_м e^{-(1-2V_в) B_0 П},$$

где $\sigma_м$ — прочность матрицы; $V_в$ — объемная доля волокон; B_0 — коэффициент, учитывающий структурные особенности матрицы; $П$ — пористость общая, %.

Разрушение композиционных материалов, армированных волокнами, рассматривается как ступенчатый процесс, который начинается с растрескивания матрицы при достижении предельного напряжения. Затем происходит последовательное разрушение волокон, сопровождающееся перераспределением напряжений в волокнах.

Технология волокнистых композиций имеет свои особенности. Основную трудность составляет введение в шихту волокон или нитевидных кристаллов. Специфическая, хаотическая структура волокон, различно ориен-

тированных в объеме, затрудняет их равномерное распределение в изделии. Механическое перемешивание шихты приводит к повреждению поверхности волокон, что вызывает снижение их прочности. Методы армирования композиций весьма разнообразны; они зависят от заданных свойств, формы и размеров волокон, их количества и ориентации. Практикуют следующие методы пропитки волокон матричным материалом: пропитка расплавом при нормальном давлении, вакуумное всасывание, пропитка под давлением, комбинированные методы. Применение вакуума улучшает условия смачивания, предотвращая участвующие компоненты от окисления. При изготовлении изделий, матрицу которых составляет керамика, наиболее приемлем метод смешивания керамического порошка и волокон в сравнительно малоконцентрированных суспензиях (до 10% по массе). Далее требуются фильтрация, сушка осадка и его подготовка к формованию одним из общепринятых методов — прессованием, протяжкой. Обжигают композиционные материалы в тех же печах, что и обычную керамику. Газовая среда выбирается в соответствии с составом композиции.

Слоистые композиционные материалы представляют собой чередование слоев из тонких пластин или пленок, металлической или керамической фаз. Обязательное условие образования слоистого композиционного материала — согласование термического расширения компонентов и образование промежуточного слоя между металлической и керамической фазами.

Через этот образовавшийся при обжиге промежуточный слой передаются возникающие при нагрузках напряжения. Слоистые композиционные материалы обладают ярко выраженной анизотропией свойств. Прочность таких композиционных материалов велика (достигает 500 МПа при испытании на изгиб). Поскольку такие композиционные материалы в большой степени анизотропны, прочность в направлении силы, приложенной перпендикулярно, значительно меньше, чем в параллельном направлении. Эта же закономерность наблюдается и в отношении теплопроводности таких композиционных материалов. Их изготовляют путем поочередного складывания стопкой металлической (толщиной 0,1—0,9 мм) и керамической пластин. Пленка готовится пленочным литьем пластифицированных керамических масс. Далее стопки уплотняют прессованием, затем удаляют временную технологическую связку и обжигают. Применяют термокомпрессионную сварку готовых керамических пластин, переложенных металлической фольгой.

К группе слоистых материалов следует отнести гранулослоистые композиционные материалы. Они обладают высокими ударной вязкостью и прочностью при изгибе и хорошей термостойкостью и стойкостью к окислению, некоторой пластичностью, чего нет у чистой керамики. Изготовляют гранулослоистые композиционные материалы прессованием изготовленных гранул, которые состоят из чередующихся слоев металлической и керамической фаз. Далее изделие обжигают при температуре, присущей данной паре компонентов. В некоторых случаях применяют горячее прессование.

Работа разрушения слоистых и гранулослоистых композиционных материалов значительно выше (на 2—3 порядка), чем у дисперсных и обычной однофазной спеченной керамики, так как распространяющаяся трещина многократно встречается с чередующимися поверхностями раздела между слоями.

§ 8. Керамические покрытия

Покрытия представляют собой слой материала, нанесенный тем или иным способом на поверхность изделия или его часть и прочно сцепленный с ним. К керамическим покрытиям относятся такие, в которых покрывающим материалом является какая-либо фаза или комбинация фаз, относящихся к керамике. Покрытия могут быть тонкослойными (несколько мкм) и толстослойными (1 мм и более), однофазными или композиционными, плотными или пористыми.

Назначение покрытий разнообразно. В большинстве случаев покрытия наносят на металлические поверхности с целью защиты их от химической коррозии активных газовых, жидкостных или комбинированных сред. А в некоторых случаях они имеют противоэрозионное назначение. Распространено нанесение покрытия с целью тепловой защиты изделия. В специальных случаях наносят покрытия с магнитными, полупроводниковыми или проводниковыми свойствами либо диэлектрическими свойствами. Кроме черных металлов и сплавов в защитных покрытиях нуждаются цветные металлы (медь, латунь), тугоплавкие легкоокисляющиеся металлы (молибден, вольфрам), графит, металлокерамические

композиционные материалы и в некоторых случаях — собственно керамика. Таким образом, имеется много вариантов «подложка — покрытие», предназначенных для определенных условий эксплуатации.

Методы нанесения покрытий разнообразны. Простейший метод — нанесения слоя покрытия из суспензий, содержащих в качестве дисперсной фазы керамический материал, и последующая термическая обработка для закрепления его на подложке (изделии). Термическая обработка может быть произведена только при температуре, не вызывающей изменения свойств изделий. Для черных металлов эта температура не превышает 600—700°C. При более высокой температуре происходят структурные изменения в металле, сопровождающиеся снижением прочностных свойств. Это обстоятельство делает этот метод ограниченным.

В последние годы с целью повышения прочности покрытий разработано и реализовано в промышленном масштабе нанесение покрытий путем высокотемпературного распыления (способом разогрева) частиц покрываемого материала. Применяют три вида нанесения покрытий: газопламенное, детонационное, плазменное. Перечисленные методы имеют одну принципиальную основу: напыляемый материал в виде порошка или капель из расплавляемого стержня вовлекается в нагретую и сгораемую газовую струю. В потоке нагретого газа частицы расплавляются, под действием поверхностного натяжения приобретают сферическую форму и с силой ударяются о покрываемую поверхность. При соприкосновении расплавленных капель с поверхностью изделия формируются структура и геометрия покрытия.

При **газопламенном нанесении покрытий** используют высококалорийное газовое топливо (пропан, бутан), чаще всего ацетилен, температура горения которого 2620°C. На рис. 63 представлены схемы устройства плазменного нанесения покрытий.

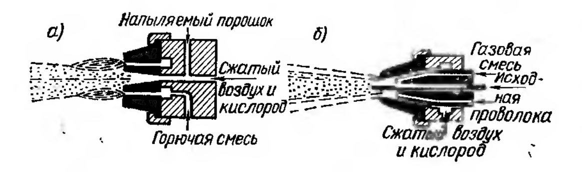


Рис. 63. Схемы пламенного напыления покрытий
а — порошковым методом; *б* — стержневым методом

По виду применяемого материала различают порошковый и стержневой методы нанесения покрытий. Температура пламени при сгорании ацетилена в избытке кислорода составляет 3200°C. При сгорании других газов температура, достигающая 2000—3000°C, определяет возможность применения материалов с соответствующей температурой плавления.

При нанесении покрытий рассматриваемым методом скорость частиц в газовом потоке достигает обычно 100—150 м/с, а напорное давление в зоне удара частиц—50—100 МПа (5—10 кГ/мм²) при длительности действия 10^{-5}—10^{-7} с. Напорное давление в месте покрытия при соответствующей температуре определяет в значительной степени прочность сцепления наносимого покрытия с подложкой (изделием).

Детонационное нанесение покрытий заключается в том, что материал покрытия выбрасывается взрывной волной со сверхзвуковой скоростью. Кинетическая энергия частиц при этих скоростях (750—1600 м/с) на два порядка выше, чем в случае газопламенного и плазменного нанесения покрытий. В результате этого напорное давление сильно возрастает, в момент удара происходит пластическая деформация, что и приводит к повышению прочности сцепления. Аппаратурно-детонационное нанесение покрытий производится через цилиндрический ствол, в котором в его рабочей камере находится смесь ацетилена с кислородом в оптимальном взрывном составе. Смесь поджигают свечой зажигания, и взрывная волна, уносящая материал покрытия, направляется на изделие. Температура при этом способе практически совпадает с температурой пламенного напыления. Отличие состоит в более высокой скорости движения частиц и соответственно большем напорном давлении в момент соприкосновения с подложкой.

Плазменное нанесение покрытий заключается в том, что материал покрытия переносится в высокоскоростной поток плазмы, представляющий собой ионизированный газ. Температура плазмы достигает несколько десятков тысяч градусов. Различают низкотемпературную (10^3—10^5 K) и высокотемпературную плазмы. Устройство, в котором получают плазменную струю, называется плазменным генератором или плазмотроном. По способу создания и разогрева плазмы различают электродуговые, высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны.

В качестве плазмообразующих газов используют азот, аргон, аммиак, воздух, водород, кислород и др.

Для напыления порошка используют плазменные горелки. В такой горелке дуга горит между центральным стержневым электродом и торцовым электродом, имеющим выходное отверстие (рис. 64). Напряжение дуги 20—350 В, а сила тока дуги может достигать нескольких тысяч ампер. Расход газа — от нескольких метров до десятков кубометров в 1 ч. Принцип высокочастотной плазменной горелки состоит в том, что собственно плазма является электропроводящей средой и, как обычный проводник, может нагреваться электромагнитным полем высокой частоты (ВЧ) или сверхвысокой частоты (СВЧ). Однако требуется источник первоначальной ионизации газа. Достоинство плазменного напыления покрытия — возможность нанесения из любых материалов на крупногабаритные детали при высоком коэффициенте использования материала покрытия и при незначительном нагреве покрываемого изделия. Кроме рассмотренных методов существуют еще методы, имеющие ограниченное применение.

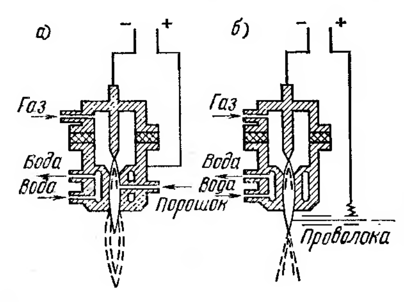


Рис. 64. Схемы плазменного напыления покрытий

а — порошковым методом; *б* — стержневым методом

Независимо от того, каким способом наносится покрытие на подложку (изделие), образование прочного сцепления между покрытием и подложкой подчиняется одним и тем же физико-химическим закономерностям. При всех методах высокотемпературного распыления частицы при ударении о подложку находятся в жидком или вязкопластичном состоянии. Поэтому первое и основное условие прочного сцепления — хорошее смачивание защищаемой поверхности. Мерой смачивающей способности служит, как известно, краевой угол смачивания. Следовательно, чем меньше угол θ, тем лучше смачивание. С повышением температуры вязкость расплавленных частиц снижается, краевой угол уменьшается и смачивание улучшается.

Кроме смачивания подложки расплавленными частицами покрывающей фазы необходимыми условиями являются термическая активация частиц, отсутствие взаимодействия частиц с газовой средой (окисление), необходимая кинетическая энергия частиц в момент удара о поверхность подложки. Прочность покрытия зависит, таким образом, от температуры частиц, скорости движения в газовом или плазменном потоке, времени взаимодействия. Кроме этого, важно, чтобы коэффициенты линейного расширения подложки и покрытия были близки.

Ударное давление расплавленной сфероидальной частицы является движущей силой физико-химического взаимодействия между частицами покрытия и подложкой. Расплавленные частицы при ударении о поверхность покрываемого изделия испытывают пластическую деформацию и растекаются. Это схематично показано на рис. 65. Характер деформации зависит от вязкости расплавленных частиц, их скорости и угла встречи с покрываемой поверхностью. Адгезия покрытия складывается из сил адгезии, возникающей при механическом зацеплении расплавленной и твердеющей частиц с поверхностью, сил межатомного взаимодействия (ван-дер-ваальсовыми силами) и в меньшей степени химического взаимодействия между соприкасающимися фазами. Поэтому адгезия в значительной степени зависит от состояния поверхности, которую нужно подготавливать соответствующим образом. Как правило, с увеличением скорости полета частиц прочность сцепления с подложкой возрастает. Определенную роль играет расстояние полета частиц. С уменьшением расстояния повышается температура капли, снижается ее вязкость, улучшается адгезия.



Рис. 65. Схема удара сферической частицы о жесткую подложку

Качество покрытий оценивается по прочности сцепления их с основой, кроме того, по механической прочности, химической устойчивости, электрофизическим свойствам и другим показателям в зависимости от их эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алмазная обработка технической керамики / Д. Б. Векелер, В. А. Иванов, Н. В. Никитов и др. Л., 1976. — 159 с.

Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. М. Вакуум-плотная керамика и ее сплавы с керамикой. М., 1973. — 400 с.

Демиденко Л. М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. М., 1979, 216 с. с ил.

Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. Л., 1970. — 191 с.

Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, В. Л. Балкевич, А. С. Власов. М., 1977. — 304 с.

Кингери У. Д. Введение в керамику / Пер. с англ. М., 1964. — 534 с. с ил.

Костюков Н. С., Харитонов Ф. Я., Антонова Н. П. Радиационная и коррозионная стойкость керамики. М., 1973. — 223 с.

Окодзаки К. Технология керамических диэлектриков / Пер. с яп. М., 1976. — 336 с.

Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды. М., 1969. — 264 с.

Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной, С. Е. Салибеков, И. Л. Светлов и др. М., 1979.

Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, А. С. Бережной и др. М., 1972. — 552 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Виктор Львович Балкевич

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА

Редакция литературы по строительным материалам и конструкциям
Зав. редакцией П. И. Филимонов
Редактор З. П. Злобина
Внешнее оформление художника А. А. Рэджио
Технический редактор С. Ю. Титова
Корректор А. В. Федина

ИБ № 3394

Сдано в набор 12.08.83. Подписано в печать 27.12.83. Т-20984.
Формат бумаги 84×108/32. Бумага тип. № 2. Гарнитура «Литературная».
Печать высокая. Усл. печ. л. 13,44. Усл. кр.-отт. 13,65. Уч.-изд. л. 14,47.
Тираж 10 000 экз. Изд. № AI-215. Зак. 350. Цена 65 коп.

Стройиздат, 101442, Москва, Каляевская, 23а

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли. 142100, г. Подольск, ул. Кирова, д. 25